

Konzeption einer Pilotanlage auf Grundlage einer technoökonomischen Bewertung von flexiblen Polygenerationsprozessketten

Vom Fachbereich Maschinenbau
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte DISSERTATION
von Dipl. Ing. Christian Heinze aus Jena

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Bastian J. M. Etzold

Tag der Einreichung: 13.01.2021
Tag der mündlichen Prüfung: 11.05.2021

Darmstadt 2021, D17

Konzeption einer Pilotanlage auf Grundlage einer technoökonomischen Bewertung von flexiblen Polygenerationsprozessketten

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Christian Heinze aus Jena

1. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple
2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Bastian J. M. Etzold

Tag der Einreichung: 13.01.2021

Tag der Prüfung: 11.05.2021

Darmstadt — D 17

Dieses Dokument wird bereitgestellt von TUpriints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-190646

URL: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/19064>

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2021

Alle Rechte vorbehalten.

Wiedergabe oder auszugsweise Veröffentlichung nur mit Genehmigung. © 2021

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation, abgesehen von den in ihr ausdrücklich genannten Hilfen, selbständig verfasst habe. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, der 13.01.2021

Christian Heinze

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Energiesysteme und Energietechnik an der Technischen Universität Darmstadt. Die Arbeiten wurden unter anderem im Rahmen des öffentlich geförderten Forschungsvorhabens „FABIENE – Flexible Bereitstellung von Strom und Kraftstoffen aus Braunkohle basierend auf der Wirbelschichtvergasung“ durchgeführt.

Ich bedanke mich ganz herzlich bei Herrn Professor Dr.-Ing. Bernd Epple, dem Leiter des Instituts und Betreuer meiner Doktorarbeit, für das in mich gesetzte Vertrauen und die fachliche und persönliche Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt außerdem Prof. Dr.-Ing. Bastian Etzold, der sich zur Übernahme des Korreferats bereiterklärt hat.

Ferner möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Jochen Ströhle, dem Akademischen Oberrat am Institut ganz herzlich bedanken. Seine inhaltlichen Anregungen und seine fachliche Unterstützung waren ein unersetzlicher Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit. Dankbar bin ich auch meinen Kollegen am Institut für den Austausch und die immer gute Zusammenarbeit. Zu nennen sind insbesondere Jan May, Falah Alobaid, Eric Langner, Jens Peters, Carina Hofmann, Paul Dieringer, Falco Marx, Dominik Schmidt, Coskun Yildiz, Martin Haaf, Jens Kaltenmorgen, Martin Helbig, David Krause und Alexander Stroh. Ein großes „Danke“ gebührt auch unserer Werkstatt, allen voran Christof Bonk, Joachim Wagner und Pascal Reinig, ohne deren Einsatz der Aufbau der Pilotanlage unmöglich gewesen wären. Ein besonderer Dank geht natürlich an Frau Susanne Tropp, der Sekretärin des Instituts, ohne die das Institut nicht vorstellbar wäre.

Für die sehr produktive und enge Zusammenarbeit mit den Projektpartnern bin ich ebenfalls dankbar. Die Kollegen von ThyssenKrupp, insbesondere Ralph Abraham, Norbert Ullrich, Dr. Olaf von Morstein, André Lente, Johannes Schwarze, Ines Nagel und Rebecca Zecirovic, waren essentiell für die Auslegung der konzipierten Versuchsanlage. Mit Dr. Thorsten Liese und Dr. Frank Buschsieweke von RWE konnte ich fruchtbare und informative Diskussionen führen. Ein besonderer Dank geht an Andrej Huene von der Firma CALORIC, der bei technischen Fragen für die Anlagenerweiterung jederzeit mit Rat und Tat bereitstand, und an Konstantinos Atsonios und Nikos Detsios vom CERTH, für die vielen hilfreichen Tipps zu ASPEN Plus.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Verlobten Pia Morgenbrodt, meiner Schwester Katharina und meinen Eltern Ute und Thomas Heinze aufs Herzlichste bedanken, dass ich mir ihrer Unterstützung in allen Lebenslagen sicher sein konnte.

Kurzfassung

Die Weltgemeinschaft hat sich mit dem Pariser Klimaabkommen von 2015 verpflichtet, die Klimaerwärmung gegenüber dem vorindustriellen Zeitalter auf maximal 2 °C zu begrenzen. Es gilt die anthropogenen Treibhausgasemissionen sektorübergreifend zu reduzieren. Im Energiesektor in Deutschland erfolgt hierfür vorrangig der Ausbau von Windkraft- und Photovoltaikanlagen, welcher wiederum die Nachfrage nach flexibler Stromerzeugung und -speicherung erhöht. Der Industriesektor steht dagegen vor der Herausforderung, sich von einer linearen Kohlenstoffwirtschaft auf Grundlage von fossilen Grundstoffen zu einer Kreislaufwirtschaft weiterzuentwickeln. Ein vielversprechendes Konzept stellt das Polygenerationskonzept auf Basis der Wirbelschichtvergasung dar. Es erlaubt sowohl eine CO₂-arme Stromproduktion als auch die Bereitstellung von Grundstoffen für die chemische Industrie aus fossilen Rohstoffen und biogenen sowie anthropogenen Ressourcen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Konzeption einer Pilotanlage als Erweiterung eines bestehenden 500 kW_{th} Pilotvergasers an der Technischen Universität Darmstadt zur Untersuchung der technischen und wissenschaftlichen Fragestellungen für eine Kommerzialisierung des Polygenerationskonzepts dargestellt. Dies erfolgt basierend auf einer Modellierung der Prozesskette bestehend aus Dampfwirbelschichttrocknung, Wirbelschichtvergasung, katalytischen Konvertierungsstufen, verschiedener Trennverfahren zur Gasreinigung, Stromerzeugung sowie der Synthese von Methanol als chemischer Grundstoff. Mittels techno-ökonomischer Bewertung werden zu erwartende Betriebspunkte und Lasttransienten in kommerziellen Anlagen ermittelt und hieraus die offenen Forschungsfragen abgeleitet.

Es wurden mehr als 200 Betriebsstunden im Pilotvergaser mit verschiedenen Einsatzstoffen zur Validierung der Auslegungsbedingungen absolviert. Dabei wurden Kaltgaswirkungsgrade bis 65 % und Kohlenstoffumsätze bis 95 % erreicht. Die technoökonomische Analyse zeigte, dass in einer kommerziellen Polygenerationsanlage bereits ohne Verwendung von Elektrolysewasserstoff bis zu 58 % des Kohlenstoffs im Produkt gebunden wird. Die ermittelten Produktgestehungskosten liegen mit 145 €/MWh für Strom und 540 €/t für Rohmethanol über dem derzeitigen Marktpreis. In Zukunft sind jedoch steigende CO₂-Zertifikat- und volatilere Strompreise zu erwarten. In diesem Marktumfeld wäre das untersuchte Konzept wirtschaftlich zu betreiben. Die konzipierte und derzeit in der Inbetriebnahme befindliche Pilotanlage enthält alle kritischen Prozessschritte der Gasreinigung. Als drängendste Forschungsfragen wurden die Lastwechselfähigkeit der Kolonnen und Reaktoren sowie die Validierung von Technologien zur Teerabscheidung identifiziert.

Abstract

With the Paris Agreement in 2015, the global community committed itself to limit the global warming to 2 °C compared with the pre-industrial level. Hence, the anthropogenic greenhouse gas emissions need to be reduced across all sectors. In Germany, on one hand, this is hitherto mainly achieved by broad deployment of wind turbines and photovoltaic within the energy sector. These technologies in turn lead to an increasing demand for flexible power generation and storage. The industrial sector on the other hand faces the challenge to transform from a linear carbon economy based on fossil resources to a circular carbon economy. The polygeneration concept based on fluidized bed gasification is a promising approach for both a CO₂ lean power production as well as the supply of base chemicals for the chemical industry from fossil resources and biogenic and anthropogenic residues alike.

The study at hand presents the conceptual design of a pilot plant for the investigation of the technical and scientific problems to be solved before commercialization of the polygeneration concept. The pilot plant itself is an extension of an existing 500 kW_{th} pilot scale gasifier at the Technical University of Darmstadt. The conceptualization is based on a model of the complete process chain consisting of fluidized bed drying, fluidized bed gasification, catalytic conversions, thermal and chemical separation processes for raw gas cleaning, power production and synthesis of methanol as a base chemical. The relevant research issues are then derived by means of techno-economic assessment of expected operation regimes and transients in commercial scale polygeneration plants.

For validation of the design conditions of the pilot scale gas processing, more than 200 operating hours of the pilot scale gasifier have been completed with different feedstocks. Hereby, cold gas efficiencies up to 65 % and carbon conversions up to 95 % were achieved. The techno-economic assessment showed that commercial scale polygeneration plants are able to store up to 58 % of the carbon within the feedstock in the product, without additional use of electrolytic hydrogen. The determined production costs with 145 €/MWh for power and 540 €/t for raw methanol are above the current market price. In the future, increasing prices for CO₂ emissions and more volatile prices for electricity can be expected. These market conditions would make the investigated concept economically feasible. The conceptualized pilot plant includes all critical process steps. The load flexibility of the separation processes and reactors as well as the large scale testing of improved tar removal technologies have been identified as the most pressing questions before commercialization.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VII
Formelzeichen und Indizes	IX
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XV
1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Kohlenstoffkreislauf	1
1.2 Polygeneration	3
1.3 Ableitung der Zielstellung und Gliederung der Arbeit	6
2 Stand der Technik	8
2.1 Vergaser	8
2.1.1 Grundlagen	8
2.1.2 Festbettvergaser	11
2.1.3 Flugstromvergaser	12
2.1.4 Wirbelschichtvergaser	12
2.2 Vorbehandlung und Trocknung	18
2.3 Gasreinigung und Aufbereitung	19
2.3.1 Teere und andere Kohlenwasserstoffe	20
2.3.2 Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid	22
2.3.3 Sauergaswäsche	27
2.4 Synthese	33
2.5 Stromerzeugung	38
2.6 Hilfsstoffe und Hilfssysteme	41
2.7 Stand der Wissenschaft	43
2.7.1 Prozessmodellierung von Polygeneration	43
2.7.2 Pilotanlagen zur stofflichen Nutzung fester Einsatzstoffe	44
3 Prozessmodellierung	47
3.1 Brennstoffvorbehandlung	48
3.2 HTW-Vergaser und Rohgaskühler	50
3.3 Produktgasaufbereitung	55

3.3.1	Wassergaskonvertierung.....	55
3.3.2	Sauergaswäsche	59
3.4	Synthesegasnutzung	67
3.4.1	Methanolsynthese	67
3.4.2	Stromerzeugung.....	69
3.5	Hilfssysteme	75
4	Technoökonomische Bewertung des Polygenerationskonzepts	76
4.1	Technische Bewertung.....	78
4.2	Ökonomische Bewertung	84
4.3	Forschungs- und Optimierungsfelder	96
5	Pilotanlage	99
5.1	HTW-Vergaser	99
5.1.1	Messtechnik	101
5.1.2	Pilotversuche zur HTW-Vergasung	105
5.1.3	Ergebnisse für die WTA-Kohle	106
5.1.4	Ergebnisse für die LEG-Kohle	112
5.2	Gasreinigung	119
5.2.1	Partikelabscheidung	122
5.2.2	Rohgaswäsche.....	125
5.2.3	Rohgaskompression.....	127
5.2.4	Wassergaskonvertierung und Hydrolyse	130
5.2.5	BTX-Wäsche.....	132
5.2.6	Sauergaswäsche	138
5.2.7	Synthese	140
6	Zusammenfassung und Ausblick	142
	Literaturverzeichnis.....	146

Abkürzungsverzeichnis

AGR	Sauergaswäsche (engl. acid gas removal)
AHDE.....	Abhitzekesseldampferzeuger
ASU.....	siehe LZA (engl. air separation unit)
BASF	„Badischen Anilin- & Soda-Fabrik“, zweitgrößtes Chemieunternehmen der Welt mit Sitz in Ludwigshafen
BECCS.....	Bioenergy with Carbon Capture and Storage
BGL.....	British Gas Lurgi (Typenbezeichnung eines Festbettvergaser)
BImSchV	Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes
BTX.....	Benzol, Toluol, Xylol
CtL	Coal-to-Liquid
COT	Brenneraustrittstemperatur (engl. combustor outlet temperature)
DEA.....	Diethanolamin
DMPEG	Polyethylenglykol-Dimethylether
DWT	Dampfwirbelschichttrocknung
ECN	Energy Research Centre of the Netherlands
ECUST	East China University of Technology
EEG.....	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EEX	European Energy Exchange
ETS	Emission Trading Systems
FBDB.....	Fixed Bed Dry Bottom (Typenbezeichnung eines Festbettvergaser)
FTIR-Spektrometer..	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
FT-Produkte	Fischer-Tropsch-Produkte
GE.....	General Electric
GEE.....	General Electric Energy Process
GuD	Gas- und Dampfturbinenprozess
HOK.....	Herdofenkoks
HTW	Hoch-Temperatur Winkler (-Vergaser)
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IPCC.....	Intergovernmental Panel on Climate Change
KBR.....	Kellogg Brown and Root transport gasifier
KW	Kalenderwoche
LEG	Lignite Energy Grained – Wirbelschichtbraunkohle
LZA	Luftzerlegungsanlage
MDEA	Methyl-Diethanolamin
MEA.....	Monoethylamin
MeOH	Methanol
NGCC.....	siehe GuD (engl. natural gas combined cycle)

NVZ	Nachvergasungszone
OLGA	Dänisches Akronym für „ölbasierte Gaswäsche“
OMB	Opposed Multi Burner (Bauform des Flugstromvergasers)
PEM	Polymere Festelektrolyt-Membran (engl. proton exchange membrane)
RFCS	Research Fund for Coal and Steel
RME.....	Rapsmethylester
RWE.....	Rheinisch-Westfälisches Elektrizitätswerk, zweitgrößter Stromversorger in Deutschland
SGK.....	Sauerstoffgrenzkonzentration
SIL	Sicherheitsanforderungsstufe (engl. safety integrity level)
SGN	Synthetisches Erdgas/Methan (engl. synthetic natural gas)
SOE.....	Hochtemperatur-Festoxid-Elektrolyse (engl. solid oxide electrolyzer)
SR	Stöchiometrisches Verhältnis (engl. stoichiometric ratio)
STIG.....	Steam Injected Gas Turbine
TIT	Turbineneintrittstemperatur (engl. turbine inlet temperature)
TOT	Turbinenauslasstemperatur (engl. turbine outlet temperature)
TLDas.....	Spektrometer mit durchstimmbarem Diodenlaser (engl. tunable laser diode absorption spectroscopy)
TRIG	Transport Integrated Gasification (siehe auch KBR)
WGS.....	Wassergaskonvertierungsreaktion (engl. water gas shift)
WTA.....	Wirbelschicht-Trocknungsverfahren mit interner Abwärmenutzung

Formelzeichen und Indizes

Formelzeichen

A_{aktiv}	Aktiver Kolonnenquerschnitt
A_t	Betriebskosten für den Zeitraum t
B_t	Betriebskosten für den Zeitraum t ohne Emissionskosten
E^0	Standardpotential
E_t	Emissionskosten für den Zeitraum t
F_g	Gasbelastungsfaktor
F_l	Flüssigkeitsbelastungsfaktor
H_i	Henry-Koeffizient der Komponente oder Spezies i
H_u	Heizwert
$\Delta_R H^0$	Standardreaktionsenthalpie
$\Delta_R H^{473\text{ K}}$	Reaktionsenthalpie bei 473 K
I_0	Investitionskosten
$I_{Elektrolyse}$	Investitionskosten für eine Elektrolyseanlage
T_s	Siedetemperatur
\dot{V}_g	Gasvolumenstrom
\dot{V}_l	Flüssigkeitsvolumenstrom
W_n	Wahrscheinlichkeitsverteilungen
X_{Kohle}	Kohlefeuchte
X_{MeOH}	Methanolproduktion
X_{Strom}	Anteil Stromproduktion
k_s	Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffgrenzkonzentration
\dot{m}	Massenstrom
\dot{n}	Stoffstrom
p_i	Partialdruck der Komponente oder Spezies i
$r_{Recycle}$	Recycle-Verhältnis
x_c	Kohlenstoffumsatz
E	Ertrag
P	Elektrische Leistung
SGK	Sauerstoffgrenzkonzentration
T	Temperatur
c	Spezifische Gestehungskosten
e	Spezifische Exergie

l	Kettenlänge einer Kohlenwasserstoffkette
n	Stoffmenge
p	Druck
q	Diskontierungsfaktor
t	Zeit oder Zeitraum
u	Relative Messunsicherheit
\tilde{x}_i	Konzentration der Komponente oder Spezies i in der flüssigen Phase
α	Wachstumswahrscheinlichkeit
ρ_g	Gasdichte
η	Wirkungsgrad
λ	Sauerstoffverhältnis
π	Spezifischer Preis

Indizes

<i>ASPEN</i>	<i>Mit ASPEN Plus berechnet</i>
<i>DT</i>	<i>Dampfturbine</i>
<i>ES</i>	<i>Einsatzstoff</i>
<i>GT</i>	<i>Gasturbine</i>
<i>KG</i>	<i>Kaltgas</i>
<i>S</i>	<i>Siedezustand</i>
<i>aux</i>	<i>Hilfssysteme (engl. auxiliaries)</i>
<i>el</i>	<i>Elektrisch</i>
<i>ex</i>	<i>Exergetisch</i>
<i>i</i>	<i>Komponente oder Spezies i</i>
<i>mess</i>	<i>Gemessen</i>

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Entwicklung des weltweiten Primärenergieverbrauchs seit 1800 (Daten aus [2, 3]).....	2
Abbildung 2	Grundkonzept Polygeneration.....	4
Abbildung 3	Heizwert über der Oxidationszahl des Kohlenstoffs für kohlenstoffhaltige Verbindungen, nach [18]	5
Abbildung 4	Übersicht über die Verfahrensschritte	8
Abbildung 5	Abhängigkeit der Rohgaszusammensetzung (C : H : O = 0,55 : 1,1 : 1,0) von Druck und Temperatur, berechnet mit ASPEN Plus.....	10
Abbildung 6	(a) Lurgi Festbettvergaser (b) BGL Festbettvergaser (Darstellung von Herdel [21])	11
Abbildung 7	Geldart-Klassifizierung für Fluidisierung mit Luft bei Raumtemperatur, nach [25]	13
Abbildung 8	Prinzipieller Aufbau des HTW-Vergasers (Abbildung von Herdel [21]) ((a) Bodenproduktabzug; (b) Aufheizbrenner; (c) Brennstoffzufuhr; (d) Wirbelbett; (e) Vergasungsmitteldüsen; (f) Nachvergasungszone; (g) Zyklon; (h) Partikelrückführung; (i) Produktgas)	16
Abbildung 9	Vereinfachtes Fließbild des OLGA-Prozesses, nach [44]	22
Abbildung 10	Gleichgewicht der Konvertierungsreaktion für verschiedene stöchiometrische Verhältnisse von Wasserdampf zu CO, berechnet mit ASPEN Plus.....	23
Abbildung 11	Mehrstufige Wassergaskonvertierung mit Wasserquench zur Zwischenkühlung, nach [52]	26
Abbildung 12	Mehrstufige Wassergaskonvertierung mit mehrstufiger Dampfeinspeisung, nach [53]	26
Abbildung 13	Grundlegendes Fließbild von lösungsmittelbasierten Verfahren	27
Abbildung 14	Gleichgewicht zwischen Partialdruck p_i einer zu lösenden Komponente i und ihrem Stoffmengenanteil x_i in der flüssigen Phase für chemische und physikalische Lösungsmittel, nach [57].....	28
Abbildung 15	Löslichkeit von CO ₂ ($p = 1$ bar), H ₂ S ($p = 0,1$ bar) und COS ($p = 0,1$ bar) in Methanol in Abhängigkeit von der Temperatur (eigene Darstellung, Ergebnisse aus ASPEN Plus)	30
Abbildung 16	Strukturformeln von MDEA, MEA und DEA	30
Abbildung 17	Vereinfachtes Fließbild des „Mega-Methanol“-Verfahren, nach [80]	37
Abbildung 18	„Badewannenkurve“ zu zulässigen Brennstoffmischungsverhältnissen in Gasturbinen, nach [82]	39
Abbildung 19	Überblick über das Prozessmodell.....	47
Abbildung 20	Einfluss von Temperatur (links) bzw. Heizdampfmenge (rechts) auf die Restfeuchte der Kohle im WTA-Trockner.....	49

Abbildung 21	Druck- und Temperaturprofil für den ausgewerteten Versuchspunkt der HTW-Pilotanlage.....	51
Abbildung 22	Sensitivität der Gaszusammensetzung auf die Temperatur der Nachvergasungszone; Ergebnisse des Experiments mit Standardabweichung zum Vergleich	53
Abbildung 23	Sensitivität der Gaszusammensetzung auf den Grad der Kohlenstoffkonversion (Temperatur in der NVZ: 795 °C); Ergebnisse des Experiments mit Standardabweichung zum Vergleich	54
Abbildung 24	Fließbild für Wassergaskonvertierung	56
Abbildung 25	Einfluss des Verhältnisses von Dampf zu CO am Reaktoreintritt auf die Synthesegasqualität.....	58
Abbildung 26	Fließbild für das Rectisol-Modell.....	61
Abbildung 27	Fließbild für die CO ₂ -Kompression	62
Abbildung 28	Vergleich des spezifischen Exergiebedarfs zur CO ₂ -Abscheidung	64
Abbildung 29	Variation des Aufteilungsverhältnisses auf CO ₂ -Hoch- und CO ₂ -Niederdruckdesorber	65
Abbildung 30	Variation des CO ₂ -Anteils aus dem CO ₂ -Hochdruckdesorber	65
Abbildung 31	H ₂ S-Konzentration im CO ₂ -Strom in Abhängigkeit von der Aufteilung des Methanols für verschiedene Anteile an desorbierten CO ₂ im Hochdruckdesorber	66
Abbildung 32	Einfluss der Aufteilung des Methanols im Absorber.....	67
Abbildung 33	Fließbild des Prozessmodells der Methanolsynthese.....	68
Abbildung 34	Prozessmodell der Gasturbine	69
Abbildung 35	Referenz-Dampfkraftprozess ((A) Niederdrucksystem; (B) Mitteldrucksystem; (C) Hochdrucksystem)	71
Abbildung 36	Dampfkraftprozess mit Anzapfungen und Wärmeintegration ((1) Wassergaskonvertierung; (2) Rohgaskühler und Methanolsynthese; (3) HTW-Vergaser; (4) WTA-Trocknung; (5) Sauergaswäsche)	74
Abbildung 37	Spezifischer elektrischer Energiegehalt von Dampfanzapfungen.....	75
Abbildung 38	Zusammensetzung des Synthesegases vor der energetischen oder stofflichen Verwertung.....	77
Abbildung 39	Wahl des Betriebsmodus für einen gegebenen Methanolpreis	77
Abbildung 40	Sensitivität des elektrischen Nettowirkungsgrades für Modus (B)	81
Abbildung 41	Sensitivität der CO ₂ -Abscheideeffizienz für die Modi (B) und (D).....	82
Abbildung 42	Sensitivität der Kohlenstoffumwandlungseffizienz für die Modi (B) und (D)	82
Abbildung 43	Sensitivität des chemischen Wirkungsgrades für die Modi (B) und (D)	83
Abbildung 44	Preisindizes für Investitionen in der chemischen Industrie [107]	85
Abbildung 45	Aufteilung der Investitionskosten auf die Teilanlagen	88

Abbildung 46	Stromgestehungskosten für die Betriebsmodi (A) und (C) in Abhängigkeit der CO ₂ -Zertifikatepreise	89
Abbildung 47	Methanol-Gestehungskosten für die Betriebsmodi (D) und (F) in Abhängigkeit vom Strompreis	90
Abbildung 48	Zusammenhang zwischen Strompreis und notwendiger Häufigkeit des Strompreises für ein rentables Polygenerationskonzept mit Elektrolyse	91
Abbildung 49	Entwicklung der monatlichen Mittelwerte für Methanolpreis [119, 120], Großhandelsstrompreis in Deutschland [115] sowie CO ₂ -Emissionszertifikaten [116] (Standardabweichung gepunktet)	93
Abbildung 50	Stündlicher Großhandelsstrompreis KW22 und KW23 in 2020 [115]	93
Abbildung 51	Monatliches Preisverhältnis (2015 bis 2020) von Methanol (€/t) und CO ₂ (€/t) über Preisverhältnis von Strom (€/MWh) und CO ₂ (€/t) mit Standardabweichung	94
Abbildung 52	Grenzkurven der Betriebsmodi und historische mittlere Monatsdaten inklusive Maximal- und Minimalwerten	94
Abbildung 53	Fließbild der HTW-Pilotanlage	99
Abbildung 54	Schema des HTW-Reaktors in der Pilotanlage	100
Abbildung 55	Überblick über die Pilotvergasungsversuche mit WTA-Kohle im Januar 2019	107
Abbildung 56	Temperatur- und Druckprofil für die beiden betrachteten Versuchspunkte mit WTA-Kohle	108
Abbildung 57	Überblick über die Pilotvergasungsversuche mit LEG-Kohle im April 2019	112
Abbildung 58	Temperatur- und Druckprofil für die beiden betrachteten Versuchspunkte mit LEG-Kohle	113
Abbildung 59	Zusammenhang von Benzol- und Methankonzentration aus FTIR-Messung	116
Abbildung 60	Temperatur- und Druckprofil für die beiden betrachteten Versuchspunkte mit LEG-Kohle	117
Abbildung 61	Fließbild der Pilotanlage inklusive der Gasaufbereitung	119
Abbildung 62	Zeichnung des Heißgasfilters der Pilotanlage (Darstellung der Firma TREMA Verfahrenstechnik GmbH)	123
Abbildung 63	Staubsammelbehälter	124
Abbildung 64	Zeichnung des Rohgaswäschers (Darstellung der Firma W+Z Rohrsystem-Technik GmbH)	126
Abbildung 65	Vereinfachtes Fließbild der Rohgaskompression in der Pilotanlage	128
Abbildung 66	Vereinfachtes Fließbild der katalytischen Konvertierungsstufen in der Pilotanlage	130
Abbildung 67	Fließbild der katalytischen Konvertierungsstufen inklusive Rohgaskompression	132

Abbildung 68	Vereinfachtes Fließbild der Gaskühlung mit Rapsmethylester in der Pilotanlage	133
Abbildung 69	Vereinfachtes Fließbild des BTX-Absorber-Desorber-Systems in der Pilotanlage.....	136
Abbildung 70	Vereinfachtes Fließbild der Sauergaswäsche in der Pilotanlage	138
Abbildung 71	Vereinfachtes Fließbild der Synthesegaskompression für den Syntheseteststand	141

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Vergleich der Vergasertypen (nach [11, 29])	15
Tabelle 2	Kenndaten von einigen Alkanolaminen und physikalischen Lösungsmitteln für Sauer gas ([57, 66] und eigene Berechnung mit ASPEN Plus)	33
Tabelle 3	Direkte Syntheseprodukte aus Synthesegas [11, 70]	34
Tabelle 4	Vergleich von alkalischen Elektrolyseuren, PEM-Elektrolyseuren und SOE [93]	42
Tabelle 5	Zusammensetzung der betrachteten rheinischen Rohbraunkohle	48
Tabelle 6	Vergleich von Pilotversuch und Ergebnissen des Prozessmodells für den HTW-Vergaser	52
Tabelle 7	Randbedingungen und Ergebnisse für das HTW-Prozessmodell.....	55
Tabelle 8	Stoffbilanz über die Wassergaskonvertierung.....	58
Tabelle 9	Anforderungen an Gaszusammensetzungen aus der Sauer gaswäsche.....	59
Tabelle 10	Stoffbilanz des Rectisol-Modells.....	63
Tabelle 11	Ergebnisse des Methanolsyntheseprozessmodells	69
Tabelle 12	Parameter der Gasturbinenprozessmodelle	70
Tabelle 13	Wesentliche Prozessparameter des Referenz-Dampfkreislaufes	71
Tabelle 14	Wärme- und Dampfindegration für den Dampfkraftprozess	72
Tabelle 15	Kenngrößen der betrachteten Betriebsmodi	79
Tabelle 16	Randbedingungen der ökonomischen Analyse	84
Tabelle 17	Spezifische Investitionskosten der Polygenerationsanlagenteile aus der Literatur, korrigiert für das Jahr 2020.....	86
Tabelle 18	Spezifische Investitionskosten der Polygenerationsanlagenteile für die ökonomische Bewertung, korrigiert für das Jahr 2020.....	87
Tabelle 19	Spezifische Betriebskosten der Polygenerationsanlagenteile bei 85 % Voll laststunden bezogen auf den Rohkohlestrom.....	89
Tabelle 20	Messunsicherheiten der verwendeten Messgeräte	104
Tabelle 21	Kalibrierbereiche der mit der FTIR detektierbaren Gase	105
Tabelle 22	Analysen der beiden verwendeten Kohlen (Zusammensetzung in Massen-%) [124]	106
Tabelle 23	Übersicht über eintretende und austretende Stoffströme für die WTA-Versuche	110
Tabelle 24	Stoff- und Energiebilanzen für die WTA-Versuche.....	111
Tabelle 25	Wichtige Kennzahlen der WTA-Versuche	111
Tabelle 26	Übersicht über eintretende und austretende Stoffströme für die LEG-Versuche	114
Tabelle 27	Ergebnisse der FTIR-Messung für beide Versuchspunkte	114

Tabelle 28	Stoff- und Energiebilanzen für die LEG-Versuche	118
Tabelle 29	Wichtige Kennzahlen der LEG-Versuche.....	118
Tabelle 30	Auslegungswerte für die Pilotanlage der Gasaufbereitung.....	118
Tabelle 31	Ein- und Austrittsströme des Rohgaswäschers	127
Tabelle 32	Daten der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für Luftsauerstoff [133, 134]	129
Tabelle 33	Ein- und Austrittsströme des Gaskühlers	134
Tabelle 34	Wichtige Prozessdaten der BTX-Wäsche.....	137

1 Einleitung und Motivation

Es ist ein allgemein akzeptierter Fakt, dass der anthropogene Treibhauseffekt existiert, verursacht vor allem durch CO₂-Emissionen aus der Verbrennung fossiler Rohstoffe seit Beginn der industriellen Revolution. Obwohl die exakten Auswirkungen auf das Klima und die Umwelt schwer abzuschätzen sind, so gilt es doch als gesichert, dass der mit dem anthropogenen Treibhauseffekt einhergehende Klimawandel eine große Gefahr für unseren derzeitigen Lebensstandard und die Flora und Fauna im Allgemeinen darstellt [1]. Daher hat sich die Weltgemeinschaft im Pariser Klimaabkommen von 2015 verpflichtet, durch geeignete Maßnahmen die Klimaerwärmung gegenüber dem vorindustriellen Zeitalter auf 2 °C oder 1,5 °C zu begrenzen.

Eines der wichtigsten politischen Ziele ist daher die Reduktion der Treibhausgasemissionen in allen Sektoren – Verkehr, Energie, Industrie und Haushalte. Dies soll durch finanzielle Anreizsysteme und ordnungspolitische Mittel erfolgen. Zu den finanziellen Anreizsystemen gehören das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG), um den Ausbau von Stromerzeugung aus regenerativen Quellen zu fördern, und die Einführung des Emission Trading Systems (ETS) zum Handel von CO₂-Emissionszertifikaten. Als ordnungspolitische Mittel sind die Energiesparverordnung bei Bauvorhaben und der Ausstieg aus der Verstromung von Kohle zu nennen. Die damit einhergehenden Herausforderungen für die Wirtschaft, insbesondere die Energiewirtschaft, sind vielfältig. Der Ausbau von Windkraftanlagen und Photovoltaikanlagen hat die Nachfrage nach flexibler Erzeugung bzw. Speicheroptionen am Strommarkt stark erhöht und wird dies voraussichtlich auch in Zukunft tun. Die Nutzung von fossilen Einträgern wird immer weiter eingeschränkt werden, welche jedoch nicht ausschließlich für die Stromerzeugung und Energiebereitstellung benötigt werden. Insbesondere in der chemischen und petrochemischen Industrie sind fossiles Erdgas und -öl noch immer unverzichtbare Rohstoffe zur Herstellung einer gewaltigen Produktpalette von Kunststoffen, über Düngemittel bis zu Pharmazeutika, bei deren Produktion und spätestens Entsorgung große Mengen CO₂ emittiert werden. Um unter diesen Bedingungen weiterhin die Versorgungssicherheit mit Strom und die Bereitstellung von Ausgangsstoffen für die chemische Industrie gewährleisten zu können, müssen neue Konzepte erdacht, entwickelt, erprobt und realisiert werden.

1.1 Kohlenstoffkreislauf

Die industrielle Revolution im 19. Jahrhundert wäre nicht ohne Nutzung von Dampfmaschinen möglich gewesen. Diese wurden zunächst mit Holz befeuert, später jedoch aufgrund des steigenden Bedarfs an Brennstoffen mehr und mehr mit Kohle betrieben. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts begann dann die Verwendung von Erdgas und Erdöl als Energieträger. Seitdem

steigt der Verbrauch von fossilen Energieträgern, d. h. Kohle, Erdöl und Erdgas, bis heute immer weiter an (vgl. Abbildung 1) [2].

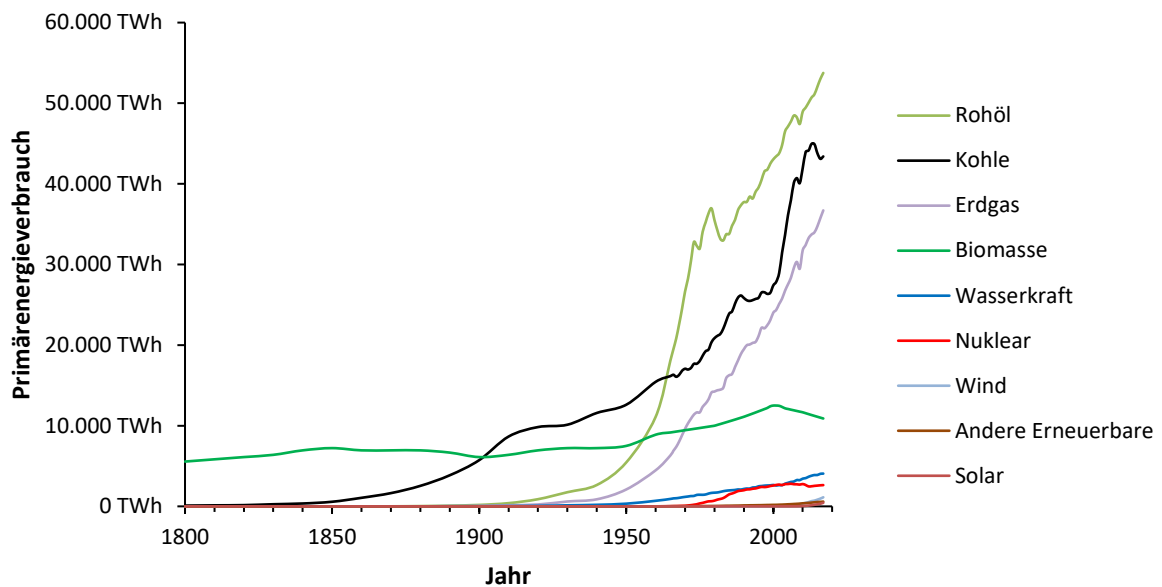


Abbildung 1 Entwicklung des weltweiten Primärenergieverbrauchs seit 1800 (Daten aus [2, 3])

Fossile Energieträger sind naturgemäß eine begrenzte Ressource mit einem Gesamtpotenzial von ca. 580.000 EJ. Hiervon hat Kohle mit ca. 88 % mit Abstand den größten Anteil. Die aktuellen Reserven an fossilen Energieträgern, d. h. Vorkommen, die derzeit wirtschaftlich und technisch nutzbar sind, betragen ca. 40.000 EJ und stehen einem Verbrauch bzw. einer Förderung von derzeit ca. 525 EJ jährlich gegenüber. Auch bei steigendem Bedarf an Kohle, Erdöl und Erdgas können die bekannten Vorräte die Nachfrage in den nächsten Jahren decken, wobei mittelfristig Engpässe bezüglich der Mineralölversorgung nicht ausgeschlossen werden können [4].

Neben den fossilen Ressourcen spielt auch der Verbleib des im Zuge der Nutzung entstandenen CO₂ eine entscheidende Rolle. Derzeit werden die fossilen Energieträger nahezu ausschließlich in einer Linearwirtschaft verwendet, indem sie direkt energetisch genutzt oder nach einer stofflichen Nutzung zum überwiegenden Teil thermisch verwertet werden. So werden beispielsweise lediglich ca. 14 % der Kunststoffe recycelt, überwiegend zu geringwertigeren Produkten [5]. Das heißt, dass der Kohlenstoffinhalt der verwendeten fossilen Ressourcen nach der Nutzung als CO₂ in der Atmosphäre landet. Um die Klimaerwärmung gegenüber dem vorindustriellen Zeitalter auf 2 °C oder 1,5 °C entsprechend des Paris Klimaabkommens von 2015 zu begrenzen, darf aber nur ein bestimmtes „carbon budget“, also eine begrenzte Menge an anthropogen emittierten CO₂, genutzt werden [6]. Es existieren eine große Bandbreite an Schätzungen für das verbleibende „carbon budget“, welche jedoch grundsätzlich in der

Größenordnung von 580 Gt CO₂ für das 1,5 °C Ziel bzw. 1500 Gt CO₂ für das 2 °C Ziel liegen [7, 8]. Falls keine Anstrengungen zur Reduktion von CO₂-Emissionen unternommen werden, ist dieses Budget bereits in ca. 15 bzw. 40 Jahren aufgebraucht [3]. Es existieren intensive internationale Bestrebungen, die Klimaerwärmung zu begrenzen und die Ziele des Pariser Klimaabkommens einzuhalten. Das Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) fasst regelmäßig den wissenschaftlichen Stand der Forschung zum Klimawandel zusammen und listet in diesem Zusammenhang mögliche Maßnahmen zur Reduktion der CO₂-Emissionen auf. Im Bereich der Energieversorgung werden dabei CO₂-arme Stromerzeugung durch regenerative Energieträger (Wind, Sonne und Biomasse), Kernenergie und Erdgas sowie die Abscheidung und Speicherung von CO₂ aus fossilen und mit Biomasse gefeuerten Kraftwerken genannt [1]. Insbesondere letztere Variante spielt als BECCS¹ eine wesentliche Rolle zur Erreichung von negativen CO₂-Emissionen im Energiesektor, um auch in Zukunft unvermeidliche CO₂-Emissionen in anderen Sektoren auszugleichen [1]. Im Industriesektor wird neben einer Verminderung von Abfallstoffen insbesondere dem Recycling eine wesentliche Rolle zugeschrieben [1]. Dies zielt auf eine geschlossene Kohlenstoffkreislaufwirtschaft ab, bei der einmal verwendeter Kohlenstoff durch innovative Prozesse nach Ende der Lebenszeit eines Produktes für Folgeprodukte verfügbar gemacht wird [9].

Es müssen daher zur Begrenzung des ungewünschten anthropogenen Einflusses auf das Klima wesentliche Bestrebungen, den Kohlenstofffluss in der Wirtschaft zu ändern, unternommen werden. Die Emissionen von CO₂ müssen über alle Sektoren hinweg stark reduziert werden. Sofern möglich, muss Kohlenstoff in klimaneutralen Formen gespeichert oder überführt werden. Die lineare Kohlenstoffwirtschaft, die aus fossilen Ressourcen klimaaktives CO₂ produziert, muss durch eine Kohlenstoffkreislaufwirtschaft ersetzt werden.

1.2 Polygeneration

Ein vielversprechendes Konzept zur Realisierung einer Kohlenstoffkreislaufwirtschaft stellen flexible Polygenerationsprozesse dar, die neben fossilen Energieträgern auch biogene und anthropogene Ressourcen zur Erzeugung von Strom und Grundstoffen für die chemische Industrie verwenden. Der in dieser Arbeit betrachtete Polygenerationsprozess zeichnet sich durch eine Kombination aus einem IGCC²-Prozess sowie einer Syntheseanlage zur Erzeugung chemischer Grundstoffe aus, wie in Abbildung 2 dargestellt.

¹ Bioenergie mit CO₂-Abscheidung; engl. Bioenergy with Carbon Capture and Storage

² Integrierte Vergasung in einem Gas- und Dampfturbinenprozess; engl. Integrated Gasification Combined Cycle

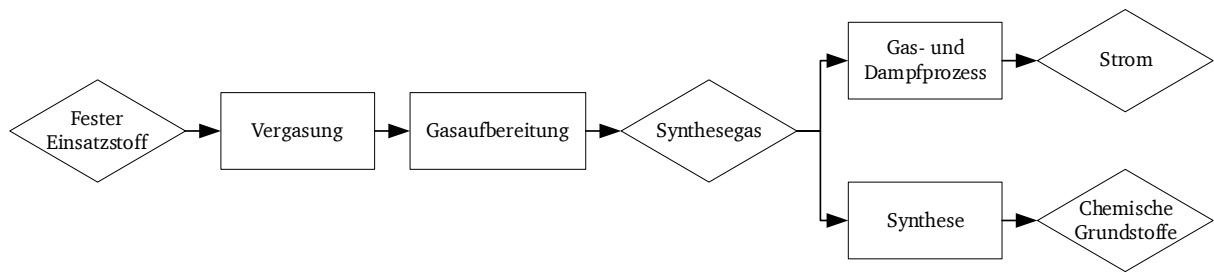


Abbildung 2 Grundkonzept Polygeneration

IGCC-Anlagen bestehen aus einer Vergasungsanlage, um feste Brennstoffe in ein brennbares Gas umzuwandeln, und einem GuD-Prozess³, um dieses Gas in elektrischen Strom umzuwandeln. Im Vergasungsprozess wird der Einsatzstoff durch partielle Oxidation in ein brennbares Produktgas umgewandelt. In den Reinigungsschritten der Gasaufbereitung wird das Gas für die folgende energetische Nutzung konditioniert. Im GuD-Prozess wird der Heizwert des Gases energetisch für die Erzeugung von Strom und ggf. Wärme genutzt. Derartige Anlagen können höhere Wirkungsgrade erreichen als konventionelle thermische Kraftwerke [10, 11]. Bei Berücksichtigung einer CO₂-Abscheidung im Kraftwerksprozess vergrößert sich der Effizienzvorsprung weiter, da bei IGCC-Anlagen die energetisch effizienteren Pre-Combustion-Capture-Technologien eingesetzt werden können [12]. Ein weiterer Vorteil des IGCC-Prozesses liegt in der Brennstoffflexibilität sowie den auch bei Biomasse und Müll hohen erreichbaren Wirkungsgraden [13], wie schon in verschiedenen Anlagen demonstriert wurde [14, 15].

Der hohe Wirkungsgrad von IGCC-Anlagen führt grundsätzlich zu geringen variablen Betriebskosten. Aufgrund der Anlagenkomplexität und der damit verbundenen hohen Investitionskosten sind die fixen Betriebskosten dagegen vergleichsweise hoch. Damit fügen sich IGCC-Anlagen als Grundlastkraftwerke in den Strommarkt ein [16]. Der Ausbau der erneuerbaren Energieerzeugung, vornehmlich Photovoltaikanlagen und Windkraftwerke, führen zu einer stark fluktuierenden Residuallast im Stromnetz. Für absehbare Zeit soll diese Residuallast durch hoch-effiziente thermische Kraftwerke gedeckt werden, bei gleichzeitig rückgehendem Bedarf an Grundlastkraftwerken [17]. Reine IGCC-Anlagen sind daher zunächst keine gute Wahl für den sich wandelnden Strommarkt. Wenn diese dagegen um Syntheseanlagen erweitert werden, können große Teile der Anlage, nämlich die Brennstoffvorbehandlung, die Vergasung sowie die Gasaufbereitung, dauerhaft in Nennlast betrieben werden. Durch bedarfsgerechte Produktion von Strom und chemischen Grundstoffen können derartige Anlagen flexibel auf eine wechselnde Stromnachfrage reagieren. Das gereinigte Produktgas, welches nicht energetisch zur Erzeugung von Strom genutzt wird, wird in diesen

³ Gas- und Dampfturbinenprozess; engl.: combined cycle

Anlagen in verschiedene chemische Grundstoffe, wie Ammoniak, Methanol, Methan oder Fischer-Tropsch-Produkte umgewandelt [16]. Diese chemischen Grundstoffe und Zwischenprodukte können zu hochwertigen Chemikalien oder Treibstoffen umgesetzt werden. Im Sinne des Kohlenstoffkreislaufes sind dabei langlebige kohlenstoffhaltige Produkte von besonderem Interesse, da diese den Kohlenstoff entsprechend lange Zeit binden und damit die Emission von CO_2 aus dem Einsatzstoff verringern. Bei derartigen Produkten ist die Erzeugung der kohlenstoffhaltigen Grundstoffe aus CO des Synthesegases aufgrund der spezifischen Bindungsenergie bzw. der Oxidationszahl des Kohlenstoffes grundsätzlich günstiger als die Verwendung von CO_2 aus Carbon Capture Anlagen [18]. Es ist leichter, Verbindungen mit geringer Oxidationszahl als CO_2 in typische chemische Grundstoffe, wie z. B. Methanol und Ethylen, oder in Treibstoffe, wie z. B. Diesel und Benzin, mit negativer Oxidationszahl zu überführen (vgl. Abbildung 3) [18].

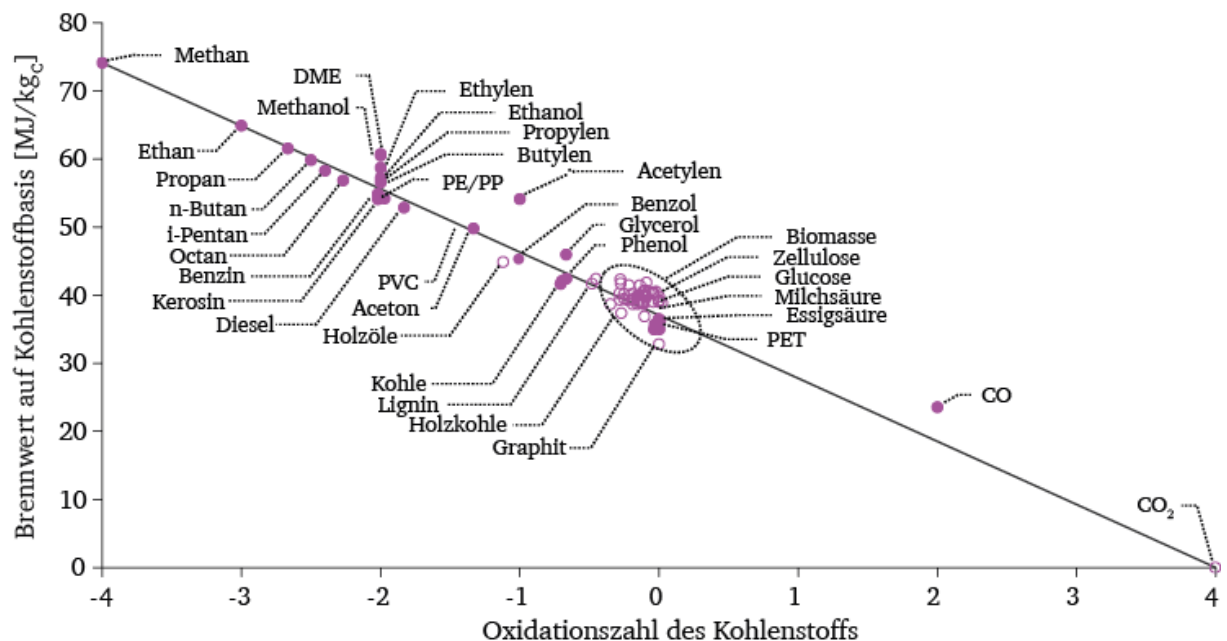


Abbildung 3 Heizwert über der Oxidationszahl des Kohlenstoffes für kohlenstoffhaltige Verbindungen, nach [18]

Um als Baustein bei der sicheren Stromversorgung in einem Stromnetz mit hohem regenerativen Anteil funktionieren zu können, spielt die Anlagenflexibilität eine wesentliche Rolle. Zum einen stellt sich die Frage, wie weit die Last bzw. die Stromproduktion gegenüber der Nennleistung reduziert werden kann und zum anderen, mit welchem Gradienten dies möglich ist. Bei negativen Strompreisen kann zudem die Verwendung einer Wasserstoff-Elektrolyse zur Bereitstellung von O_2 für den Vergaser und von Wasserstoff für das Synthesegas interessant sein.

1.3 Ableitung der Zielstellung und Gliederung der Arbeit

Für die Weiterentwicklung von flexiblen Anlagenkonzepten zur Polygeneration ist es unerlässlich, dass Betriebserfahrungen und Betriebsdaten aus einem flexiblen Anlagenbetrieb gesammelt werden. In existierenden kommerziellen Vergasungsanlagen ist dies nicht möglich, da diese Anlagen für stationäre Betriebspunkte ausgelegt sind. Sie werden daher nach Möglichkeit bei Nennlast betrieben. Eine bewusst transiente Fahrweise würde dazu führen, dass die Volllaststundenzahl und damit die Rentabilität sinkt und wäre zudem mit dem Risiko verbunden, dass die erhöhten und außerhalb der Auslegung befindlichen Belastungen der Komponenten die Anlagenverfügbarkeit verringerten. Eine Untersuchung von flexiblen Anlagenkonzepten im Labormaßstab ist dagegen nicht aussagekräftig, da zum einen Wärme- und Stofftransport aufgrund der deutlich kleineren Dimensionen nicht vergleichbar sind und zum anderen sich die eingesetzten Apparate und Maschinen grundlegend von denen in einer kommerziellen Anlage unterscheiden. Daher erlauben Laborversuche keine Aussage über das Betriebsverhalten und ein Scale-Up zu einer kommerziellen Anlage ist nicht möglich.

Bisher existieren keine Pilotanlagen zur Untersuchung des flexiblen Polygenerationsansatzes auf Grundlage der Wirbelschichtvergasung. Um das flexible Polygenerationskonzept weiterzuentwickeln, wird daher in dieser Arbeit die Konzeption einer Pilotanlage für die Gasaufbereitung von Vergaserproduktgas durchgeführt. Diese Pilotanlage soll verschiedene Aufgaben erfüllen können. Zunächst dient sie im Verbund mit dem bestehenden Pilotvergaser sowie nachgeschalteter Syntheseversuchsstände der Demonstration einer vollständigen Prozesskette von festen Einsatzstoffen bis zu flüssigen und gasförmigen chemischen Grundstoffen. Dabei sollen neben Kohle in Zukunft insbesondere auch Biomasse, biogene Reststoffe sowie andere Abfallströme als Einsatzstoffe untersucht werden. Zugleich soll die Pilotanlage in der Lage sein, die Transienten, die auch bei einer kommerziellen Polygenerationsanlage im zukünftigen Energiemarkt zu erwarten sind, zu untersuchen. Und schlussendlich soll die Anlage als Versuchsplattform für neuartige Technologien dienen, die entweder direkt in der Anlage oder als gekoppelte Versuchsstände untersucht werden können. In der Arbeit werden alle genannten Aspekte berücksichtigt und mit diesen Zielvorgaben die Konzeption der Anlage dargestellt und begründet.

Die vorliegende Arbeit ist in vier Hauptkapitel aufgeteilt. In Kapitel 2 wird der Stand der Technik der für flexible Polygenerations-Prozessketten von festen Einsatzstoffen bis zum flüssigen Produkt relevanten Technologien dargestellt. Die Arbeit zeigt auf, inwieweit diese Technologien für einen Einsatz in einer flexiblen Polygenerationsanlage weiterentwickelt werden müssen und welche Untersuchungsziele sich daher konkret für die Pilotanlage und

angeschlossene Teststände ergeben. Zudem wird ein Überblick über den Stand der Wissenschaft bei der Modellierung von Polygenerations-Prozessketten und relevanter Untersuchungen im Pilotmaßstab gegeben. Kapitel 3 enthält die Beschreibung der Prozessmodellierung einer flexiblen Polygenerationsanlage für Methanol und Strom. Mit den Ergebnissen aus dem Prozessmodell erfolgt in Kapitel 4 die thermodynamische Bewertung der Prozesskette, die ökonomische Einordnung des angedachten Polygenerationskonzepts in den Strommarkt sowie die Definition der Betriebspunkte und Transienten, die in der Pilotanlage untersucht werden sollen. In Kapitel 5 wird der bereits existierende HTW-Pilotvergaser vorgestellt, welcher das Rohgas für die Pilot-Gasreinigung bereitstellt. Es wird eine an diesem Vergaser durchgeführte Versuchskampagne ausgewertet. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die daraus resultierenden Randbedingungen für die sich anschließende Gasreinigungsanlage gelegt. Die Konzeption der Pilotanlage wird im Folgenden vorgestellt und unter Berücksichtigung der vorangegangenen Kapitel erläutert. Dieses Kapitel beinhaltet zudem eine Beschreibung des An- und Abfahrbetriebs sowie die Vorkehrungen, die für die Untersuchungen der Versuchstransienten getroffen werden müssen. Kapitel 6 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und einen Ausblick auf die notwendigen Untersuchungen zur Weiterentwicklung des Polygenerationsansatzes.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wurden teilweise bereits während der Promotion auf Fachkonferenzen und in Fachzeitschriften veröffentlicht. Auf diese Veröffentlichungen wird an den entsprechenden Stellen im Text hingewiesen.

2 Stand der Technik

Die notwendigen Technologien zur Produktion von Strom oder von flüssigen Kraftstoffen auf Grundlage der Vergasung von Kohle sind, mit derzeit mehr als 420 Vergasereinheiten weltweit, in vielfältigen Varianten verfügbar und erprobt. Auch der Einsatz von Biomasse oder Reststoffen im Rahmen der Co-Vergasung mit Kohle wird in einigen Anlagen, z. B. in Buggenum in den Niederlanden, seit fast 15 Jahren im kommerziellen Maßstab durchgeführt [19].

In diesem Kapitel werden wichtige Technologien, die für die einzelnen Verfahrensschritte in einer Polygenerationsanlage notwendig sind, erläutert und der Stand der Technik sowie Entwicklungspotential und -ansätze dargestellt. Die betrachteten Verfahrensschritte sind Brennstoffvorbehandlung, Vergasung, Gasaufbereitung, Stromerzeugung und Synthese (vgl. Abbildung 4).

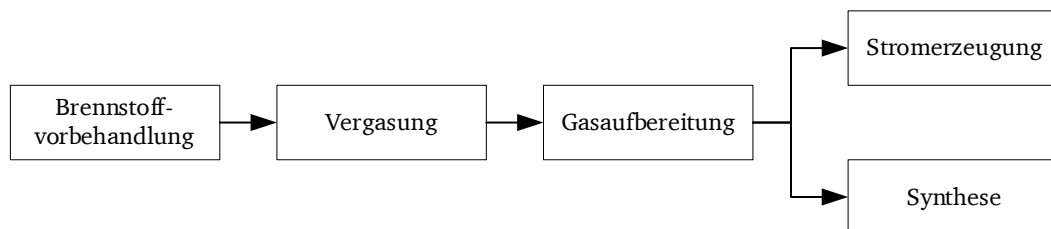


Abbildung 4 Übersicht über die Verfahrensschritte

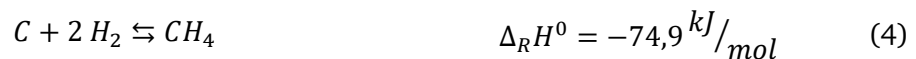
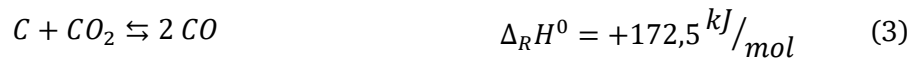
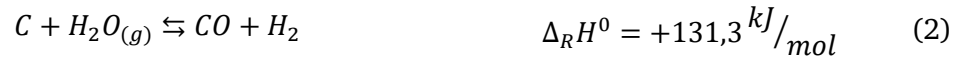
2.1 Vergaser

Im weitesten Sinne umfasst die Vergasung alle Technologien, bei denen aus einem kohlenstoffhaltigen Brennstoff ein brennbares Gas gewonnen wird. Damit umfasst die Vergasung grundsätzlich die Pyrolyse, also die Wärmezufuhr zu einem Brennstoff unter Sauerstoffabschluss, die partielle Oxidation sowie die Hydrierung mit Wasserstoff [11]. Diese Arbeit hat die Vergasung im Sinne einer partiellen Oxidation von festen, kohlenstoffhaltigen Brennstoffen zum Thema, wobei die Pyrolyse des Brennstoffes bei den betrachteten technischen Prozessen zur partiellen Oxidation als Zwischenschritt ebenfalls auftritt. Als Oxidationsmittel wird bei der partiellen Oxidation üblicherweise Dampf, O_2 oder Luft eingesetzt, um als Produktgas ein wasserstoff- und CO-haltiges Synthesegas zu produzieren.

2.1.1 Grundlagen

Bei der Vergasung von reinem Kohlenstoff, in Form von Kohle oder Koks, sind vier wesentliche heterogene Reaktionen zu berücksichtigen: die partielle Oxidation von Kohlenstoff mit Sauerstoff (Gl. (1)), die heterogene Wassergasreaktion von Kohlenstoff mit Dampf (Gl. (2)), die Boudouard-Reaktion von Kohlenstoff mit Kohlenstoffdioxid (Gl. (3)) sowie die heterogene

Methanisierungsreaktion zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff (Gl. (4)) [20]. Die Vergasung mit Dampf und CO_2 sind endotherme Reaktionen, die partielle Oxidation sowie die Methanisierung setzen dagegen Reaktionswärme frei.



Neben den heterogenen Gas-Feststoff-Reaktionen spielen die folgenden homogenen Gasphasenreaktionen eine wesentliche Rolle bei der Betrachtung von Vergasern: die Wassergaskonvertierung (Gl. (5)), die Dampf-Reformierungsreaktion von Methan (Gl. (6)) sowie eine Reihe von Verbrennungsreaktionen (Gl. (7) – (9)).



Bei ausreichend Temperatur und Verweilzeit stellt sich in der Gasphase ein Gleichgewicht aus den Hauptkomponenten CO , CO_2 , H_2 , H_2O und, bei Temperaturen unterhalb von ca. 1000°C , CH_4 ein. Das Gleichgewicht der Produkte wird durch die Dampfpreformierung (Gl. (6)) und die Wassergaskonvertierung (Gl. (5)) bestimmt. Die Verbrennungsreaktionen laufen bei üblichen Bedingungen in Vergasern vollständig ab und O_2 ist entsprechend in Produktgasen nicht enthalten. Das Gleichgewicht der übrigen Komponenten ist druck- und temperaturabhängig. Der qualitative Zusammenhang von Druck, Temperatur und Molanteil der Hauptbestandteile ist in Abbildung 5 dargestellt. Grundsätzlich führt ein höherer Druck zu einem größeren Anteil an Methan im Produktgas, da nach dem Prinzip von Le Chatelier die Dampfpreformierung von Methan in Richtung kleinerer Molmenge, also Richtung Methan verschoben wird. Dadurch verändert sich entsprechend auch das Verhältnis der übrigen Bestandteile. Das Gleichgewicht der Wassergaskonvertierung ist aufgrund gleicher Molmengen für Edukte und Produkte nahezu druckunabhängig. Eine Änderung der Temperatur beeinflusst die Gleichgewichte beider

Reaktionen, sowohl der Dampfreformierung als auch der Wassergaskonvertierung. Die Dampfreformierung als endotherme Reaktion wird bei hohen Temperaturen begünstigt, weshalb die Methankonzentration mit steigender Temperatur abnimmt. Dagegen ist die Wassergaskonvertierung eine leicht exotherme Reaktion. Höhere Temperaturen führen entsprechend zu einem steigenden Anteil von CO und Wasserdampf auf Kosten des Partialdrucks von Wasserstoff und CO₂.

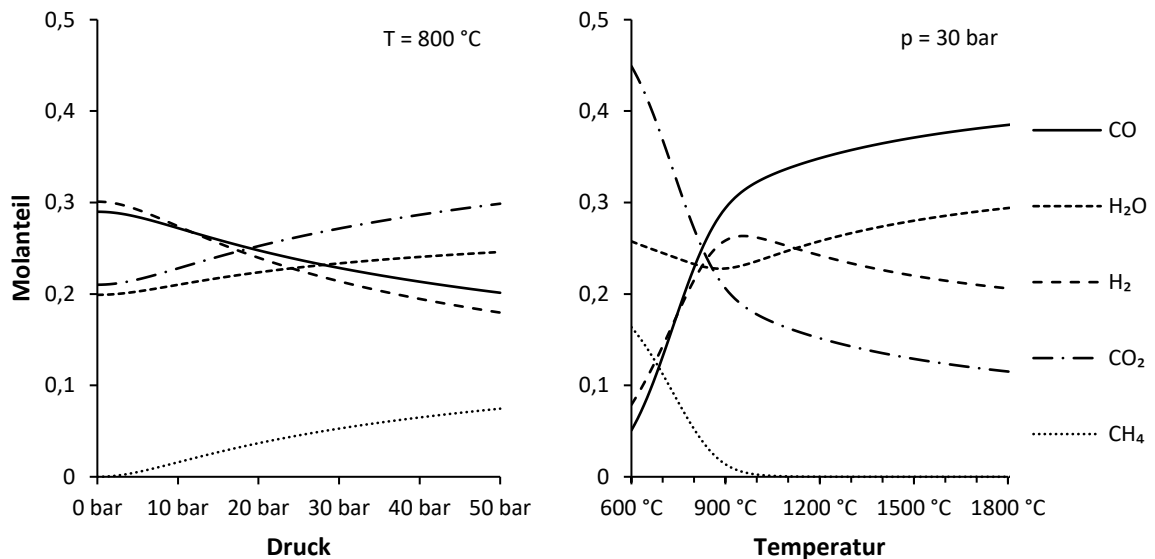


Abbildung 5 Abhängigkeit der Rohgaszusammensetzung (C : H : O = 0,55 : 1,1 : 1,0) von Druck und Temperatur, berechnet mit ASPEN Plus

Technisch eingesetzte Brennstoffe bestehen neben festem Kohlenstoff aus Asche, die im Vergasungsprozess entweder inert ist oder als Katalysator auftritt, sowie Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen, die beim Eintritt in den Reaktor und der damit einhergehenden schnellen Erwärmung des Brennstoffs als gasförmige Bestandteile (Dampf und Pyrolysegase) und höhersiedende Kohlenwasserstoffe (Teere und Öle) freigesetzt werden [11]. Die Vergasungsreaktoren können allotherm und autotherm ausgelegt sein. Autotherme Reaktoren decken den Wärmebedarf für die endothermen Vergasungsreaktion (2) und (3) durch Verwendung von O₂ und den damit einhergehenden Verbrennungsreaktionen. Allotherme Reaktoren können dagegen auf O₂ als Vergasungsmittel verzichten, da bei diesen der Wärmebedarf von externen Quellen gedeckt wird.

Die etablierten Vergasertechnologien lassen sich in Festbett-, Flugstrom- sowie Wirbelschichtvergaser unterteilen. Diese Technologien eignen sich für unterschiedliche Brennstoffe, insbesondere in Bezug auf Partikelgröße, Aschezusammensetzung und das damit einhergehende Ascheschmelzverhalten sowie die Reaktivität.

2.1.2 Festbettvergaser

In Festbettvergasern wird grobstückiger Brennstoff von oben in den Reaktor gegeben und das Oxidationsmittel üblicherweise im Gegenstrom durch das Bett geführt. Innerhalb des Reaktors bilden sich entsprechend abgegrenzte Zonen aus. Von oben nach unten sind es bei einem Festbettvergaser im Gegenstromprinzip die Trocknung und Pyrolyse des Brennstoffs mit heißen Synthesegas, die Vergasung des Koks und, unten am Eintritt des Vergasungsmittels, die Verbrennung des nach der Vergasung verbleibenden Koks. Festbettvergaser zeichnen sich durch einen vergleichsweise geringen Sauerstoffbedarf aus. Nachteilig ist der hohe Anteil an Pyrolysegasen im erzeugten Rohgas, da die Pyrolyseprodukte erst am Ende des Gasweges entstehen. Die Menge an Teeren bzw. an Pyrolysegasen im Produktgas kann reduziert werden, wenn konstruktiv aufwendigere Gleichstromvergaser verwendet werden, bei denen sowohl Brennstoff als auch Vergasungsmittel von oben in den Reaktor geführt werden. Der Ascheabzug erfolgt bei Festbettvergasern am Boden des Reaktors entweder als trockener Abzug oder als Schlackeabzug [11]. Beispiele für kommerziell erfolgreiche Festbettvergaser sind der Lurgi-Festbettvergaser von AirLiquide (Lurgi FBDB⁴) und der BGL⁵-Vergaser der Zemag GmbH. Der grundsätzliche Aufbau dieser beiden Vergaser ist in Abbildung 6 dargestellt.

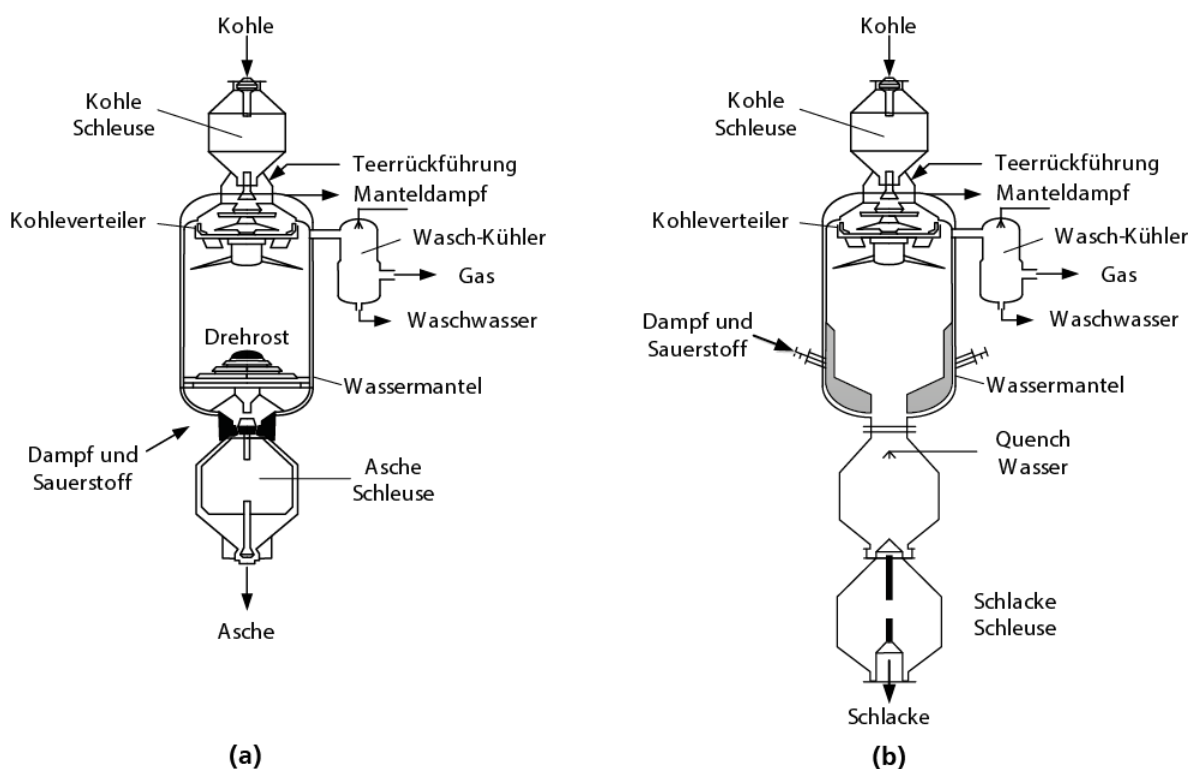


Abbildung 6 (a) Lurgi Festbettvergaser (b) BGL Festbettvergaser (Darstellung von Herdel [21])

⁴ Fixed Bed Dry Bottom

⁵ British Gas Lurgi

2.1.3 Flugstromvergaser

Am anderen Ende des Spektrums bezüglich der Partikelgröße gegenüber Festbettvergasern befinden sich Flugstromvergaser. Hier wird bei hohen Temperaturen von üblicherweise mehr als 1400 °C bis teilweise über 2000 °C staubförmiger Brennstoff umgesetzt [11]. In sogenannten „Slurry-Type“-Vergasern ist der feinkörnige Brennstoff in Wasser emulgiert. Aufgrund der hohen Temperaturen in Flugstromvergasern sind die Gasspezies im Produktgas im thermodynamischen Gleichgewicht und somit frei von Kohlenwasserstoffen (vgl. Abbildung 5). Die hohen Temperaturen im Reaktor führen neben dem hochwertigen, methanfreien Produktgas auch zum Aufschmelzen der Asche und zum nahezu vollständigen Umsatz des Kokes und führen zu einem höheren Sauerstoffbedarf als bei Festbett- und Wirbelschichtvergasern [11]. Die technischen Ausführungen von Flugstromvergasern sind sehr vielfältig und unterscheiden sich unter anderem in Bezug auf das Eintragssystem (trocken oder als Slurry) und die Ausführung der Reaktorwand (ausgemauert oder wassergekühlte Membranwand). Die Anordnung der Düsen und Brenner kann tangential, axial oder radial (sogenannten Boxerfeuerung) ausgeführt sein und die Kühlung des heißen Produktgases mittels Quench oder mittels eines Rohgaskühlers erfolgen [11, 21]. Als kommerziell erfolgreichste Flugstromvergaser sind der *GE Energy Process* (GEE; ehemals Texaco) und die Shell- und Prenflo-Vergaser, welche beide auf den Koppers-Totzek-Prozess zurückzuführen sind, zu nennen [11, 22]. Der GEE-Prozess nutzt einen ausgemauerten Reaktor und wird mit einem Slurry, also mit einer Kohle-Wasser-Emulsion, von oben befeuert [11]. Die membranwandgekühlten Shell- und Prenflo-Vergaser werden mit trockenem Kohlestaub durch im unteren Bereich in einer Boxerausführung radial am Reaktor angeordneten Brenner betrieben [11]. Ein weiterer mittlerweile sehr erfolgreicher Prozess ist der an der East China University of Technology (ECUST) entwickelte OMB⁶ Vergaser, welcher über vier radial angeordnete Brenner im oberen Bereich des ausgemauerten Reaktors Kohle-Slurry als Brennstoff verwendet [22].

2.1.4 Wirbelschichtvergaser

Neben Flugstrom- und Festbettvergasern werden auch Wirbelschichten zur Vergasung von festen Einsatzstoffen verwendet. In Wirbelschichten wird der Einsatzstoff mit flüssigen oder gasförmigen Medien fluidisiert, das heißt von unten durchströmt, um ein sogenanntes Wirbelbett zu erzeugen. Damit es zur Fluidisierung kommt, muss der Druckverlust über die Wirbelschicht die Gewichtskraft und Haltekräfte der Partikel überschreiten. Nach Überschreitung

⁶ Opposed Multi-Burner

dieses Grenzpunkts, der sogenannten Minimalfluidisierung, bildet sich zunächst eine stationäre Wirbelschicht aus. In dieser kommt es zur Durchmischung der Partikel, jedoch noch nicht zum Mitriss. Wird die Fluidisierungsgeschwindigkeit weiter erhöht, bleibt der Druckverlust über die Wirbelschicht zunächst konstant und die Höhe des Wirbelbetts und dessen Porosität nimmt zu. Erst bei weiterer Erhöhung der Fluidisierungsgeschwindigkeit kommt es ab einem Punkt, dem Austragungspunkt, zu einem Austrag der Partikel aus der Wirbelschicht. Ab dieser Geschwindigkeit steigt der Druckverlust wieder an. Wird der Austragungspunkt überschritten, erfolgt der Mitriss von Partikeln, welche in einem Zyklon von der Gasphase abgeschieden und zum Bett zurückgeführt werden müssen. Derartige Wirbelschichten werden als zirkulierende Wirbelschichten bezeichnet. Wird die Fluidisierungsgeschwindigkeit weiter bis deutlich über den Austragungspunkt erhöht, löst sich das Wirbelbett auf und alle Partikel werden nach Eintrag in den Reaktor sofort pneumatisch weitertransportiert [23]. Das Wirbelbett, welches durch die Fluidisierung erzeugt wird, zeichnet sich durch eine sehr gute Durchmischung sowie fluidartige Eigenschaften bezüglich Wärme- und Stofftransport aus.

Der erste kommerzielle, großtechnische Einsatz von Wirbelschichtreaktoren erfolgte als Vergaser für das Winkler-Verfahren [24]. Daher ist die Entwicklung der Wirbelschichttechnologie auch eng mit der Vergaserentwicklung verbunden. Wirbelschichten sind grundsätzlich für mittlere Partikelgrößen von ca. $100\text{ }\mu\text{m}$ bis zu wenigen Zentimetern geeignet. Im Einzelnen hängt die verwendbare Partikelgröße von der Fluidisierbarkeit ab. Hierzu hat Geldart [25] vier Gruppen (A bis D) definiert, die sich über die Partikelgröße sowie die Dichtedifferenz von Feststoff und Gas voneinander abgrenzen (vgl. Abbildung 7).

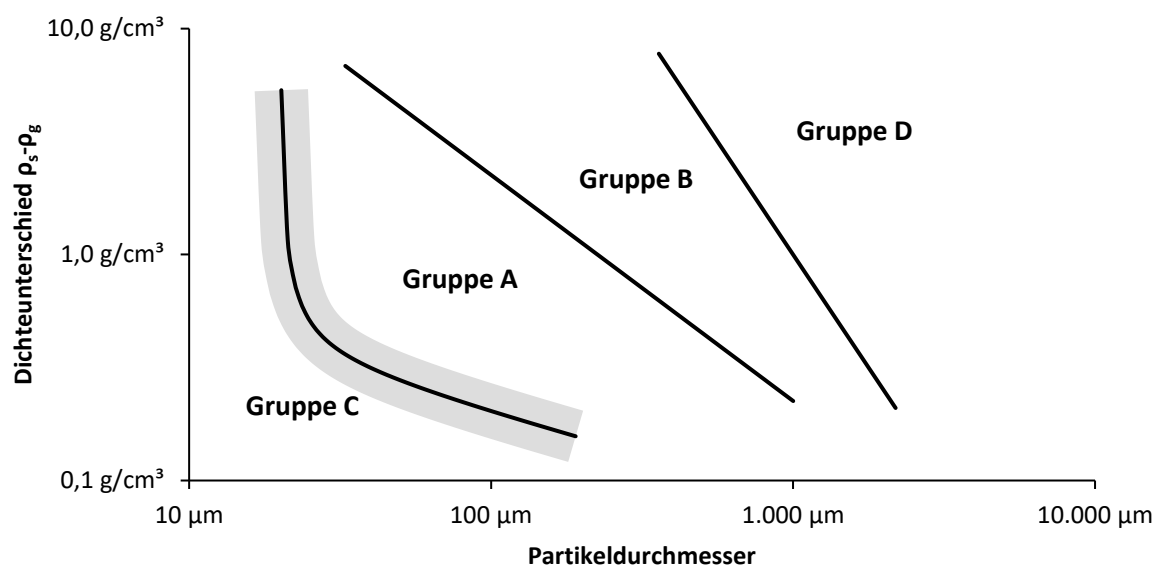


Abbildung 7 Geldart-Klassifizierung für Fluidisierung mit Luft bei Raumtemperatur, nach [25]

Partikel der Gruppe A werden „belüftbar“ (engl. aeratable) genannt und zeichnen sich durch gute Fluidisierbarkeit sowie dadurch aus, dass nach Überschreiten des Lockerungspunkts eine starke Expansion des Wirbelbetts auftritt. Partikel der Gruppe B sind sandartig. Sie sind gröber als Partikel der Gruppe A und ebenfalls gut zu fluidisieren. Partikel der Gruppe C sind sehr fein und haben ein kohäsives Verhalten. Die Fluidisierbarkeit ist stark eingeschränkt, da diese Partikel zur Bildung von partikelarmen Gassen neigen, durch welche das Fluidisierungsmittel ungehindert strömen kann. Partikel der Gruppe D sind ebenfalls schwer zu fluidisieren. Aufgrund der großen Partikeldurchmesser ist die Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit sehr hoch und die sich bildenden Blasen sind sehr groß, was zu einem stoßenden Verhalten der Wirbelschicht führen kann.

Allen Wirbelschichtvergasern ist gemein, dass sie unterhalb des Ascheerweichungspunktes betrieben werden müssen. Bei einer Überschreitung des Ascheerweichungspunktes würde es andernfalls zur Bildung von Agglomerationen kommen, die sich schlechter fluidisieren lassen, auf dem Boden des Reaktors ablagern und dort schwer oder gar nicht zu entfernen sind [11]. Entsprechend sind die Betriebstemperaturen in Wirbelschichtvergasern üblicherweise auf ca. 950 °C für Kohlen und ca. 800 °C für Biomassen begrenzt [11]. Um trotz der geringeren Temperaturen eine ausreichende Reaktivität zu erreichen, werden als Einsatzstoffe bevorzugt reaktive Kohlen, d.h. Braunkohle, oder Biomassen verwendet. Die geringeren Temperaturen gegenüber Flugstromvergasern führen zu einem höheren Teer- und Methangehalt im Produktgas, da einerseits die geringere Aufheizrate größere Teerfreisetzungen während der Pyrolyse verursacht und die thermische Zersetzung bei geringeren Temperaturen langsamer abläuft [11]. Andererseits begünstigt auch das Gleichgewicht bei geringeren Temperaturen die Bildung von Kohlenwasserstoffen (vgl. Abbildung 5). Die geringeren Temperaturen bedingen auch einen geringeren Sauerstoffbedarf als bei Flugstromvergasern, was zu einem höheren Kaltgaswirkungsgrad führt. Dagegen ist die Kohlenstoffkonversion als bei Flugstrom- und Festbettvergasern und liegt üblicherweise unter 97 %. Höhere Werte sind schwer zu erreichen, da der Koks im Bett gut mit der Asche durchmischt wird und somit im Ascheabzug auch immer ein Teil des Kohlenstoffs unkonvertiert aus dem Prozess entnommen wird [11]. Es existieren innovative Ansätze um den Kohlenstoffumsatz zu verbessern, indem das Bodenprodukt über den Ascheerweichungspunkt erhitzt wird und die inerten Bestandteile abgezogen werden. Hierzu gehören zum Beispiel der U-Gas-Vergaser und der Wirbelschichtvergasers mit interner Zirkulation, der unterhalb des Wirbelbetts ein Festbett in den Prozess integriert [11, 26]. Beispiele für kommerziell eingesetzte Wirbelschichtverfahren für Kohle sind der Hochtemperatur-Winkler-Prozess (HTW-Prozess) als Weiterentwicklung des Winkler-

Verfahrens von 1920 und der KBR⁷ Transport bzw. TRIG⁸-Vergaser [11]. Im Bereich der Vergasung von Biomasse ist die Zweibettwirbelschichtvergasung zu nennen, wie sie in Güssing, Österreich von 2002 bis 2016 für Holz eingesetzt wurde [27]. Ein weiterer kommerziell verfügbarer Vergasungsprozess ist der Enerkem-Prozess zur Vergasung von Haushaltsabfällen, der eine blasenbildende Wirbelschicht verwendet und in Edmond, Kanada seit 2011 eingesetzt wird [28]. In Tabelle 1 werden wesentliche Aspekte der verschiedenen Vergaser-Typen gegenübergestellt.

Tabelle 1 Vergleich der Vergasertypen (nach [11, 29])

	Festbettvergaser	Wirbelschichtvergaser	Flugstromvergaser
Asche	trocken oder schlackebildend	trocken (teilweise schlackebildend)	schlackebildend
Einsatzstoffe			
Partikelgröße	6 – 50 mm	1 – 10 mm	< 100 μm
Zulässiger Feinanteil	gering	mittel bis hoch	unbegrenzt
Notwendige Reaktivität	gering	hoch	nicht relevant
Betriebsbedingungen			
Temperaturprofil	stark	konstant	schwach
Druck	bis ca. 30 bar	bis ca. 30 bar	bis ca. 70 bar
Bedarf an Vergasungsmitteln			
Dampf	gering (schlacke-bildend) hoch (trockener Ascheabzug)	mittel	gering
Sauerstoff	niedrig	mittel	hoch
Produktqualität	hoher Anteil an Kohlenwasserstoffen/ Teeren	höchster Kaltgas-wirkungsgrad; geringer Kohlenstoff-umsatz (< 97 %)	keine Kohlen-wasserstoffe

Der Fokus liegt in dieser Arbeit auf dem HTW-Vergaser. Dieser Wirbelschichtvergaser ist eine Weiterentwicklung des atmosphärisch betriebenen Winkler-Vergasers und unterscheidet sich von diesem im Wesentlichen durch den erhöhten Prozessdruck sowie den Einsatz einer Nachvergasungszone mit erhöhten Temperaturen um den Gehalt an Kohlenwasserstoffen im

⁷ Kellogg Brown and Root

⁸ Transport Integrated Gasification

Produktgas zu reduzieren [30]. Der grundsätzliche Aufbau des Vergasungsreaktors ist in Abbildung 8 zu sehen.

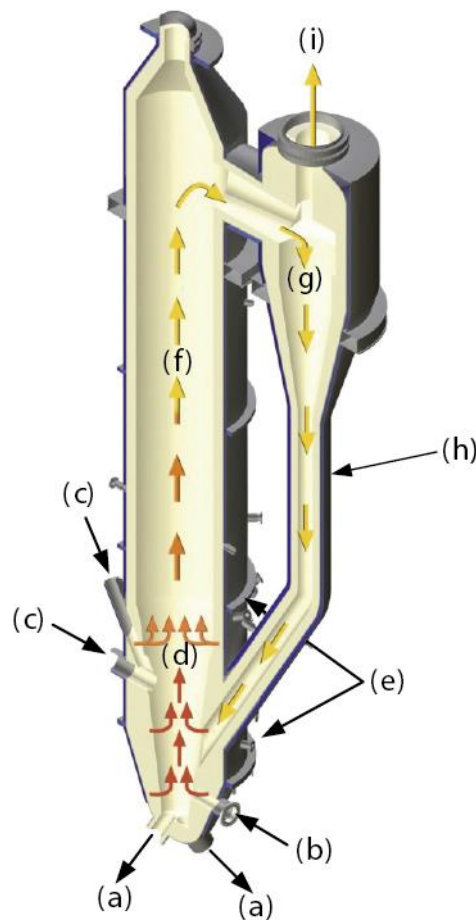


Abbildung 8 Prinzipieller Aufbau des HTW-Vergasers (Abbildung von Herdel [21])
 ((a) Bodenproduktabzug; (b) Aufheizbrenner; (c) Brennstoffzufuhr; (d) Wirbelbett;
 (e) Vergasungsmitteldüsen; (f) Nachvergasungszone; (g) Zyklon; (h) Partikelrückführung;
 (i) Produktgas)

Der Reaktor ist als zylindrischer, nach unten konisch zulaufender Behälter mit Feuerfestausmauerung ausgeführt. Im konischen Teil des Reaktors befindet sich das blasenbildende Wirbelbett der stationären Wirbelschicht. Die Fluidisierung erfolgt über Zweistoffdüsen für Dampf und O_2 . Durch die konische Form im Bereich des Wirbelbetts kann eine gleichbleibende Fluidisierungsgeschwindigkeit über die Höhe des Reaktors beibehalten werden, auch wenn mit steigender Reaktorhöhe die Gasmenge zunimmt, resultierend aus den heterogenen Vergasungsreaktionen (Gl. (1) bis (4)). Unterhalb des Betts erfolgt der Bodenproduktabzug, um der Akkumulation von Asche im Reaktor entgegenzuwirken. Die Brennstoffzufuhr erfolgt seitlich in das Wirbelbett. Hier befinden sich auch die Anfahrbrenner. Beim Anfahren werden diese genutzt, um die für den Zündvorgang notwendige Wärme in der Mauerung zu speichern. Oberhalb des Wirbelbetts befindet sich die Nachvergasungszone (NVZ). Durch zusätzliche Sauerstoffzugabe in die NVZ wird die Temperatur in diesem Bereich

erhöht und zusammen mit zusätzlichem Dampf das Cracken und Oxidieren von langkettigen Kohlenwasserstoffen gefördert, um so die Qualität des Produktgases zu verbessern. Das Produktgas verlässt den Reaktor am Kopf. In einem nachgeschalteten Zyklon werden mitgerissene Partikel aus dem Gasstrom abgetrennt und über eine Rückführleitung zum Wirbelbett transportiert [11, 21, 30, 31].

Die Abkühlung des rohen Produktgases erfolgt beim HTW-Prozess mittels eines Rohgaskühlers, der entweder als Rohrbündelwärmeüberträger oder als Rauchrohrkühler ausgeführt ist. Die Ausführung mit wasser- und dampfführenden Rohrbündeln ist kostspieliger, erlaubt aber höhere Dampfparameter und ist somit insbesondere bei Anwendungen in Verbindung mit einem integrierten Gas- und Dampfkraftwerk interessant. Die Ausführung mit einem Rauchrohrkühler ist günstiger, kann dafür aber nur Sattedampf bis ca. 150 bar produzieren [31]. Eine besondere Form des Rauchrohrkühlers stellt die Ausführung von Schmidt'sche Schack mit Doppelrohr und Ovalsammler dar [32, 33]. Bei diesen wird das Kühlwasser mit einer hohen Geschwindigkeit in einem Ringspalt um die Rauchrohre geführt und so der Wärmeübergang gegenüber klassischen Rauchrohrüberträgern verbessert. Die aus Ovalrohren bestehenden Sammler werden eingesetzt, da sie bei geringerer Wandstärke eine ähnliche Festigkeit wie normale Kopfplatten erreichen. Die geringere Wandstärke verbessert die Resilienz des Rohgaskühlers gegenüber Temperaturschwankungen [33].

Der HTW-Prozess ist für eine große Bandbreite von Einsatzstoffen geeignet und erprobt, was ihn für den Einsatz in Polygenerationskonzepten, die auch Abfallströme als Ausgangsbasis verwenden sollen, sehr interessant macht. Die umfangreichste Betriebserfahrung mit der HTW-Technologie wurde für den Einsatz von Braunkohle oder Torf gesammelt. Zu nennen ist hier insbesondere der HTW-Vergaser in Berrenrath, welcher von 1986 bis 1997 von Rheinbraun/RWE betrieben wurde. Diese Anlage hatte mit einem Durchsatz von 720 t Braunkohle pro Tag eine thermische Leistung von 160 MW. Der Betriebsdruck der Anlage lag bei 10 bar [30]. Neben Braunkohle wurde in dieser Anlage auch die Co-Vergasung mit pelletiertem Hausmüll in Rahmen von drei Versuchskampagnen untersucht. Dabei wurden bis zu 50 % der Braunkohle durch Hausmüll ersetzt, ohne dass es zu Einschränkungen im Betrieb und der Synthesegasqualität kam [14]. Weitere Erfahrung mit der Vergasung von Müll in einem HTW-Vergaser konnte in Niihama in Japan gesammelt werden. In einer HTW-Demoanlage wurden von 1999 an 20 t Hausmüll pro Tag in einem atmosphärisch betriebenen Vergaser umgesetzt [14]. In Oulo, Finnland produzierte von 1988 bis 1990 ein HTW-Vergaser mit 10 bar Betriebsdruck 300 Nm³/h Ammoniak aus 30 t/h Torf [34]. Höhere Betriebsdrücke, die ein aufwendigeres Schleusensystem für den Feststoffein- und -austrag erfordern, wurden auch

untersucht. Hierzu wurde eine Pilotanlage in Wesseling von 1989 bis 1992 mit verschiedenen Drücken bis zu 25 bar betrieben [11, 30].

2.2 Vorbehandlung und Trocknung

Vor dem Einsatz der Brennstoffe in der Vergasung ist je nach Vergasungsfahren und Einsatzstoff eine Vorbehandlung notwendig, um die notwendige Brennstoffcharakteristik zu erhalten. Die wesentlichen Brennstoffmerkmale, die in der Vorbehandlung beeinflusst werden, sind die Brennstofffeuchte sowie die Körnung bzw. Partikelgrößenverteilung. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Vergasung mit dem HTW-Wirbelschichtverfahren. Dabei ist eine mittlere Korngröße von kleiner als 10 mm wünschenswert [11, 14].

Die Feuchte des Einsatzstoffes hat einen wesentlichen Einfluss auf den Wirkungsgrad von Vergasern, da eine höhere Brennstofffeuchte einen höheren Energieeintrag in den Vergaser zur Verdampfung des Wassers bedingt. Bei autothermen Vergasern, die die notwendige Wärme für den Vergasungsprozess aus dem Brennstoff beziehen, sinkt durch den höheren Energiebedarf der Kaltgaswirkungsgrad, also das Verhältnis von chemischer Energie des Einsatzstoffes zu chemischer Energie des Produktgases. Die Restfeuchte kann grundsätzlich durch mechanische und thermische Entwässerung, d. h. ohne Phasenwechsel des Wassers im Brennstoff, sowie thermische Trocknung, d. h. durch Verdampfung oder Verdunstung des Wassers, erfolgen [35]. Im Bereich der großtechnischen Braunkohlenutzung hat sich lediglich die thermische Trocknung etabliert, bedingt durch die hohen Haftkräfte des Wassers in der Kohle [35]. Auch im Bereich der Ersatzbrennstoffe wird vorzugsweise die thermische Trocknung verwendet, z.B. durch Band- und Trommeltrockner für die Vorbereitung von Holz zur Pelletierung [36].

Die technoökonomische Bewertung des Polygenerations-Konzepts in dieser Arbeit basiert auf der Verwendung von Braunkohle als Einsatzstoff, weswegen auf zwei für Braunkohle gebräuchliche Trocknungsverfahren näher eingegangen wird. Dies ist zum einen die Trocknung im Röhrentrockner und zum anderen die Dampfwirbelschichttrocknung (DWT).

Die Röhrentrocknung ist ein seit mindestens Anfang des 20. Jahrhundert bekanntes Verfahren [37]. Röhrentrockner bestehen aus geneigten, sich drehenden Trommeln, über deren obere Stirnseite Niederdruckdampf eingeleitet wird. Innerhalb der Trommel sind Rohrbündel angeordnet, durch welche Kohle und Luft im Gleichstrom geführt wird. Der Dampf kondensiert an den Außenseiten der Rohre und stellt die notwendige Energie zur Trocknung der Kohle zur Verfügung. Das Dampfkondensat wird an der unteren Stirnseite durch geschwungene, von außen nach innen verlaufenden, sogenannte Schwanenhalsrohre aufgenommen und in einem Schöpfkasten gesammelt. Innerhalb der Rohre sind spiralförmige Wendeleisten angeordnet, die

den Transport der Kohle entlang des Röhrentrockners begünstigen. Hier wird durch die Kondensationswärme das Wasser aus der Kohle verdampft. Der Brüden verlässt zusammen mit der Luft sowie feinem Kohlestaub den Trockner. Um die Staubemissionen zu reduzieren, sind Röhrentrocknern üblicherweise Elektrofilter nachgeschaltet [38].

Die Dampfwirbelschichttrocknung wird seit Beginn der 1980 Jahre entwickelt und verspricht gegenüber damals etablierten Verfahren einige Vorteile. Zunächst zeichnet sich die DWT durch bessere Wärmeübertragungseigenschaften aus. Außerdem besitzen Wirbelschichtreaktoren keine beweglichen Teile, was eine Skalierung auf große Anlagengrößen deutlich erleichtert. Zuletzt erlaubt der erzeugte Brüden, welcher nahezu vollständig aus Dampf besteht, eine bessere Wärmerückgewinnung und so einen geringeren Exergiebedarf [35]. Es existieren grundsätzlich eine ganze Reihe von Konzepten zur Dampfwirbelschichttrocknung, die sich bezüglich der Wärmezufuhr (direkt oder indirekt), des Drucks sowie der Nutzung des Brüdens unterscheiden. Bei der Nutzung des Brüdens sind die Brüdenkompression, die Kondensation der Dämpfe als Prozesswärme im Kraftwerksprozess sowie die Nutzung in einer Turbine denkbar [39]. In Deutschland wurden in den 2000er Jahren parallel die druckaufgeladene sowie die atmosphärische Wirbelschichttrocknung bis zum Pilotmaßstab entwickelt [39, 40]. Mit der WTA⁹-Anlage von RWE in Niederaußem existiert zudem seit 2008 eine in den Kraftwerksbetrieb integrierte atmosphärische Wirbelschichttrocknung im Demonstrationsmaßstab [39]. Es wird zwischen Feinkorn-WTA und Grobkorn-WTA unterschieden. Bei diesen Technologien wird die Rohkohle auf 0 mm bis 2 mm bzw. 0 mm bis 6 mm aufgemahlen und in einer stationären Wirbelschicht mit Dampf fluidisiert [39]. Über Rohrbündel im Wirbelbett wird Kondensationswärme in das System eingetragen und so die Feuchte aus der Kohle ausgetrieben. Der Brüden wird mittels Kompression auf einen höheren Druck gebracht und zur Beheizung der Wirbelschicht verwendet [35]. Die Grobkorn-WTA, die sich gegenüber der Feinkorn-WTA durch einen schlechteren Wärmeübergang und damit größere Verweildauer auszeichnet, wurde explizit für die Verwendung im HTW-Vergasungsprozess entwickelt [39]. Die WTA-Technologie wird daher in dieser Arbeit für die weiteren Betrachtungen zum Polygenerations-Konzept als Trocknungstechnologie angenommen.

2.3 Gasreinigung und Aufbereitung

Die Aufgabe der Gasreinigung und Aufbereitung ist die Konditionierung des Synthesegases, sodass es als Einsatzstoff für die Verstromung in einer Gasturbine oder für die Synthese der

⁹ Wirbelschicht-Trocknungsverfahren mit interner Abwärmenutzung

gewünschten Verbindungen geeignet ist. Die Gaskonditionierung besteht dabei grundsätzlich aus den Prozessschritten Partikelentfernung, Halogenidentfernung, Anpassung des Wasserstoff-zu-CO-Verhältnisses, Entfernung von Kohlenwasserstoffen und Sauergaswäsche. Die Auswahl der Technologien sowie deren Reihenfolge unterscheiden sich zwischen verschiedenen Anlagen teils erheblich und sind unter anderem vom Vergasertyp und dem gewünschten Produkt abhängig. Im Folgenden wird der Stand der Technik von Teerabscheidung, Wassergaskonvertierung sowie Sauergaswäsche erläutert. Die Partikelabscheidung unterscheidet sich grundsätzlich nicht von anderen Technologien, die feste Einsatzstoffe verwenden. Hier kann auf breit etablierte Technologien, wie Schlauch-, Gewebe- und Elektrofilter zurückgegriffen werden. Ähnliches gilt für die Entfernung von wasserlöslichen Bestandteilen, u. a. der Halogenide. Diese notwendige Rohgaswäsche ist technologisch nicht sehr aufwendig und erfolgt üblicherweise mit wässrigen Kondensat, welches je nach Prozessaufbau an verschiedenen Stellen anfallen kann.

2.3.1 Teere und andere Kohlenwasserstoffe

Bei Festbett- sowie Wirbelschichtvergasern enthält das Produktgas relevante Anteile an teerartigen Kohlenwasserstoffen. Darunter sind alle Kohlenwasserstoffverbindungen mit einer molaren Masse ab 78 g/mol, entsprechend der Molmasse von Benzol, zu verstehen [41]. Es erfolgt eine Unterteilung in primäre, sekundäre und tertiäre Teere. Primäre Teere werden direkt bei der Pyrolyse freigesetzt. Durch höhere Temperaturen und Verweilzeiten kommt es zum Volatisieren weiterer Bestandteile aus den Teeren aus welchen sekundäre Teere, d. h. Phenole und Olefine, und schließlich tertiäre Teere, die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, entstehen. Bei Wirbelschichtvergasern werden insbesondere (polyzyklische) Aromaten wie Benzol und Naphthalin sowie deren Derivate freigesetzt [42]. Diese üblicherweise unter dem Kürzel BTX¹⁰ zusammengefassten Komponenten können in der Gasreinigung auskondensieren und so zum Zusetzen und Blockieren von Rohrleitungen, zum Belegen und Deaktivieren von Katalysatoren sowie zur negativen Beeinflussung von Wäschen, insbesondere zum Schäumen des Waschmittels, führen. Eine effektive Abscheidung dieser kondensierbaren Kohlenwasserstoffe ist daher für hohe Verfügbarkeit und Leistungsfähigkeit von Vergasungsanlagen von hoher Bedeutung.

Bei Vergasungsprozess mit geringer Teer-Beladung können die BTX-Bestandteile an kalten Stellen im Prozess auskondensiert und zusammen mit dem wässrigen Kondensat entfernt

¹⁰ Benzol, Toluol, Xylol

werden. Darüber hinaus existieren zwei grundsätzlich Ansätze zur Entfernung der kondensierbaren Kohlenwasserstoffe aus dem Produktgasstrom des Vergasers: die katalytische Spaltung der Verbindung und die Abscheidung mittels eines Waschöls [11]. Bei der katalytischen Spaltung werden die Kohlenwasserstoffe über einem Katalysator zersetzt. Die Bandbreite an möglichen Katalysatoren ist groß und reicht von Edelmetallen über Nickel bis hin zu natürlichen Erzen, wie Dolomit, Magnesit oder Calcit [11]. Dabei werden vergleichsweise hohe Temperaturen von ca. 750 °C bis 900 °C benötigt [11]. Aufgrund der hohen erforderlichen Temperaturen muss eine katalytische Behandlung der Kohlenwasserstoffe sinnvollerweise vor der Rohgaskühlung erfolgen. Aktuelle Forschungen zu einer derartigen Heißgasreinigung finden unter anderem in Karlsruhe an der BioLiqTM-Anlage statt mit Betriebstemperaturen von über 500 °C [43]. Ein interessanter Ansatz bei der katalytischen Spaltung ist die Kombination mit der Partikelabscheidung. Dabei kommen keramische Filterkerzen zum Einsatz, die mit einem Katalysator bedampft oder imprägniert wurden [11].

Die Entfernung von Kohlenwasserstoffen mit einem Öl wurde bereits erfolgreich bei der Zweibett-Wirbelschichtvergasung von Biomasse in Güssing, Österreich praktiziert. Hier kam Biodiesel, d. h. aus Raps gewonnene Fettsäuremethylester, als Waschöl zum Einsatz. Das beladene Öl wurde in diesem Prozess nicht regeneriert sondern als Brennstoff für die als Brennkammer eingesetzte Wirbelschicht verwendet [11, 27]. Kommerziell verfügbar ist außerdem der sogenannte OLGA¹¹-Prozess. Dieser wurde von ECN¹² entwickelt und nutzt Mineralöl als Waschflüssigkeit [44]. Der OLGA-Prozess nutzt für die Abscheidung der Teere die unterschiedlichen Taupunkte der Komponenten aus und wird oberhalb des Taupunktes des im Synthesegas enthaltenen Wassers betrieben. Ein vereinfachtes Fließbild ist in Abbildung 9 dargestellt. Das Synthesegas wird im Sammler zunächst abgekühlt und die schweren Teere im zur Kühlung genutzten Mineralöl auskondensiert. Das Mineralöl wird rezykliert und die schweren Teerbestandteile mittels eines Abscheiders aus dem Prozess geschleust. Das vorgereinigte Synthesegas wird nach dem Sammler durch einen nassen Elektrofilter in den Absorber geleitet. Der Elektrofilter scheidet Aerosole aus dem Sammler ab und führt diese dem Mineralöl des Sammlers zu. Im Absorber werden die leichten Teerbestandteile mit dem Mineralöl absorbiert. Die Regeneration des Waschöls erfolgt mit Dampf oder Luft. Sowohl die schweren als auch die leichten Teere können zum Vergaser zurückgeführt und dort thermisch umgesetzt werden [44].

¹¹ Dänisches Akronym für „ölbasierte Gaswäsche“

¹² Energy Research Centre of the Netherlands

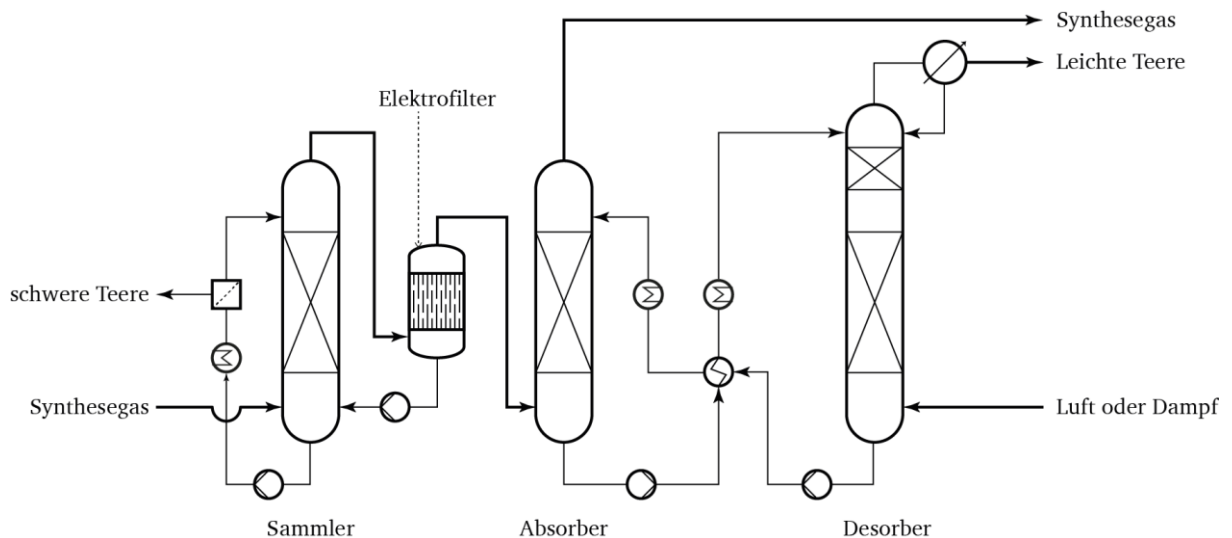


Abbildung 9 Vereinfachtes Fließbild des OLGA-Prozesses, nach [44]

Ein weiterer auf Waschöl basierender Ansatz wurde von Thielert et al. [45] entwickelt. Bei diesem Ansatz wird die Absorption bei einer geringeren Temperatur von ca. 30 °C und somit unterhalb des Taupunkts des Wassers im Synthesegas durchgeführt. Außerdem wird anstelle von Mineralöl Rapsmethylester als Lösemittel für die BTX-Fractionen im Synthesegas verwendet. Der Vorteil gegenüber dem OLGA-Prozess liegt in der besseren Abscheidung der BTX-Fraktion und der geringeren Viskosität und höheren Wärmekapazität des Waschöls [45, 46]. Dieser Ansatz ist daher insbesondere dann interessant, wenn keine energetische, sondern eine stoffliche Nutzung des Synthesegases vorgesehen ist. Nachteilig ist, dass ein Weg gefunden werden muss, mit dem wässrigen Kondensat aus dem Synthesegas umzugehen.

2.3.2 Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid

Das optimale $H_2:CO$ -Verhältnis für Synthesegas ist produktabhängig. So wird für die Synthese von Oxoalkoholen ein Verhältnis von ca. 1:1 benötigt, für Methanol und Fischer-Tropsch-Produkte ein Verhältnis von ca. 2:1 und für Methan ein Verhältnis von ca. 3:1. Die Herstellung von Ammoniak setzt, wie die Erzeugung von CO_2 -freiem Strom aus Wasserstoff, ein möglichst CO -freies Gas voraus [11].

Die Beeinflussung des $H_2:CO$ -Verhältnisses erfolgt im großtechnischen Maßstab üblicherweise durch eine katalytische Wassergaskonvertierung (Gl. (10)) [47]. In Abbildung 10 ist der Anteil von Wasserstoff bezogen auf die Gesamtmenge an CO und Wasserstoff über der Temperatur für verschiedene stöchiometrische Verhältnisse dargestellt. Höhere Prozesstemperaturen verschieben das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Edukte, bei gleichzeitiger Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Durch einen Überschuss an Dampf, das heißt ein überstöchiometrisches Verhältnis von Dampf zu CO , kann der Anteil an Wasserstoff bei gleicher

Temperatur erhöht werden. Da sich das Volumen während der Reaktion nicht ändert, ist das Reaktionsgleichgewicht entsprechend dem Gesetz von Le Chatelier nahezu unbeeinflusst von Druckänderungen.

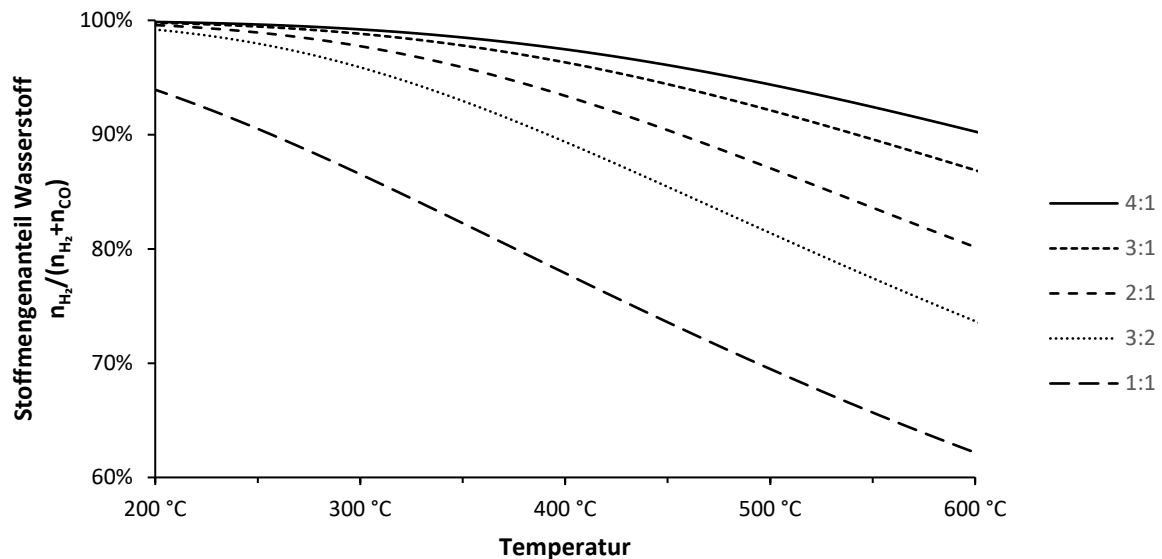


Abbildung 10 Gleichgewicht der Konvertierungsreaktion für verschiedene stöchiometrische Verhältnisse von Wasserdampf zu CO, berechnet mit ASPEN Plus

Bei den Wassergaskonvertierungstechnologien kann grundsätzlich zwischen dem Hochtemperaturprozess, dem Niedrigtemperaturprozess und der sauren Konvertierung unterschieden werden. Der 1914 durch BASF¹³ entwickelte Hochtemperaturprozess läuft bei 300 °C bis 500 °C ab und kann mit dem Eisen-Chrom-Katalysator die CO-Konzentration auf ca. 3 % reduzieren [48]. Die Deaktivierung des Katalysators geschieht hauptsächlich durch unvermeidliche Sinterungsprozesse bei Start und Betrieb. Auch bei der Betriebsführung hat die Temperaturkontrolle eine besondere Relevanz und hat zum Ziel, Temperaturen von über 500 °C zu vermeiden, um die Sinterprozesse nicht weiter zu begünstigen. Diese Temperaturspitzen können unter anderem durch zu hohe Konzentrationen an Wasserstoff im dem Reaktor zugeführten Gasgemisch und der damit einhergehenden, stark exothermen Reduktion des Eisenoxids zu elementarem Eisen auftreten. Bei normalen Betriebsbedingungen sollte das Dampf-zu-Wasserstoff-Verhältnis größer als 0,4 und das CO₂-zu-CO-Verhältnis größer als 1,2 sein [49]. Maßnahmen, um die Temperatur im Reaktor zu kontrollieren, sind die bei den Prozessen von Lurgi/Air Liquide und Casale in den Reaktor integrierte Gas-Gas-Wärmetauscher,

¹³ „Badischen Anilin- & Soda-Fabrik“, zweitgrößtes Chemieunternehmen der Welt mit Sitz in Ludwigshafen

das Einspritzen von Kondensat in den Reaktor sowie ein hohes Dampf-zu-Gas-Verhältnis. Der Eisen-Chrom-Katalysator kann auch bei schwefelhaltigen Synthesegasen eingesetzt werden, wird in Anwesenheit von Schwefel aber nach Gleichung (11) sulfidiert, was zu einer starken Reduktion der Aktivität führt. Daher sollten bei schwefelhaltigen Synthesegasen entweder die Schwefelkomponenten vor der Konvertierung entfernt oder ein hoher Dampfpartialdruck gefahren werden [50]. Ein hoher Dampfanteil verschiebt das Gleichgewicht der Konvertierung zu Wasserstoff und CO₂ (vgl. Abbildung 10) und verbessert die Kinetik der Reaktion über dem Eisen-Chrom-Katalysator. Energetisch ist ein hoher Dampfanteil nicht wünschenswert, da dadurch die Effizienz der Gesamtanlage reduziert wird. Bei zu geringen Dampfmenen besteht die Gefahr, dass sich Eisencarbide bilden, welche die Bildung von Kohlenwasserstoffen katalysieren [49, 50].



Der in den 1960er Jahren entwickelte Niedrigtemperaturprozess arbeitet im Bereich von 200 °C bis 250 °C unter Einsatz eines Kupfer-Zink-Katalysators [47]. Aufgrund der hohen Aktivität im niedrigen Temperaturbereich kann dieser Katalysator zur Erzeugung von Konvertergas mit weniger als 0,3 % CO genutzt werden [49]. Haupteinsatzgebiet dieses Prozesses sind Ammoniakanlagen, die Wasserstoff aus der Dampfpreformierung verwenden. Hier hat die Reinheit des erzeugten Wasserstoffs einen hohen Einfluss auf die Ammoniakproduktion bezüglich Ausbeute und notwendiger Purgegasmenge [11]. Die Deaktivierung des Katalysators erfolgt außer durch Sinterprozesse oberhalb von 300 °C hauptsächlich durch Chlor und geringste Schwefelkonzentrationen < 0,1 ppm [49]. Eine Verwendung im Bereich der Vergasung von Kohle, Öl oder Petrolkoks ist daher unüblich. Hinzu kommen die pyrophorischen Eigenschaften des Katalysators, eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Kapillarkondensation bei Betrieb nahe des Taupunkts und eine hohe Empfindlichkeit gegenüber lokalen Temperaturspitzen [47, 49, 50].

Bei der Vergasung von schwefelhaltigen Einsatzstoffen wie Kohle oder Öl ist ein schwefeltoleranter Konvertierungsprozess wünschenswert, da so auf eine zweistufige Sauergaswäsche verzichtet werden kann und alle sauren Bestandteile erst nach der CO-Konvertierung entfernt werden müssen [11]. Beim sauren Konvertierungsprozess kommen Kobalt-Molybdän-Katalysatoren zum Einsatz, die mit schwefelhaltigen Gasen sulfidiert werden müssen. Für den Betrieb des Katalysators ist entsprechend ein Mindestschwefelgehalt notwendig, welcher in der Größenordnung von 300 ppm liegt [49]. Bei ausreichender Aktivierung vor dem Betrieb kann der Katalysator auch schon mit Schwefelgehalten ab ca. 35 ppm verwendet werden [49]. Der saure Konvertierungsprozess wird bei Temperaturen

zwischen 250 °C und 350 °C betrieben, weswegen er deutlich geringere CO-Konzentration erreichen kann als der Eisen-Chrom-Katalysator im Hochtemperaturprozess [50]. Zudem sind auch geringere Dampf-zu-Gas-Verhältnisse notwendig, da die Reduktion der Kobalt- und Molybdänsulfide und eine damit verbundene potentielle Synthese von Kohlenwasserstoffen nicht zu erwarten sind [51].

Konvertierungsanlagen für Synthesegas aus der Kohlevergasung sind üblicherweise zwei- oder mehrstufig ausgeführt und verfügen über Vorwärmung und Zwischenkühlung. Die erste Stufe wird bei höheren Temperaturen betrieben, um von den höheren Reaktionsraten zu profitieren. Die weiteren Stufen sind für geringe Temperaturen ausgelegt, um einen möglichst geringen Restanteil von CO im Synthesegas zu erhalten [10]. Die notwendige Feuchte vor der ersten Konvertierungsstufe kann, je nach Prozessdruck, alleine durch den Quench bzw. die Halogenidwäsche vorliegen oder durch Zugabe von Sattedampf erreicht werden. Das Gas wird auf ca. 300 °C bis 350 °C vorgeheizt und zur ersten Stufe geleitet [11]. Die erste Konvertierungsstufe ist üblicherweise gleichgewichtslimitiert und erreicht CO-Gehalte von ca. 5 %. Danach wird das Gas abgekühlt und in die weiteren Konvertierungsstufen geleitet, welche aufgrund der niedrigeren Temperaturen häufig kinetisch limitiert sind. Dort können je nach Auslegung des Reaktors CO-Gehalte $< 0,5$ % erreicht werden [11].

Die energetische Effizienz der Wassergaskonvertierung wird im Wesentlichen durch den Dampfbedarf bzw. die mögliche Dampferzeugung innerhalb der Konvertierung bestimmt. Wenn das unkonvertierte Synthesegas bereits eine ausreichende Feuchtigkeit für die gewünschte Konvertierung hat, kann auf eine zusätzliche Dampfeinspeisung vor der ersten Konvertierungsstufe verzichtet werden. Für den Fall, dass für den Betrieb der Konvertierung ein höherer Dampfanteil benötigt wird, gibt es eine Reihe von innovativen Ansätzen, um den Bedarf an Mitteldruckdampf zu reduzieren. Beispielhaft sind in Abbildung 11 und Abbildung 12 zwei Konzepte von Carbo et al. [52] bzw. Martelli et al. [53] dargestellt. Der Ansatz von Carbo et al. [52] sieht vor, dass nur ein Teil des Synthesegases in den ersten Konvertierungsreaktor geleitet wird und damit auch der Dampfbedarf für diesen Reaktor reduziert ist. Die Zwischenkühlung zwischen den Stufen erfolgt mit einem Wasserquench sowie der Zufuhr von weiterem Synthesegas. Der Ansatz von Martelli et al. [53] ist vergleichbar, nutzt jedoch statt eines Wasserquenchs Dampfeindüsung und Wärmeüberträger zum Kühlen zwischen den Konvertierungsreaktoren. Beide Ansätze können zulasten höherer Investitionskosten den Bedarf an Dampf gegenüber dem konventionellen Ansatz mit zwei sequentiellen Konvertierungsreaktoren reduzieren.

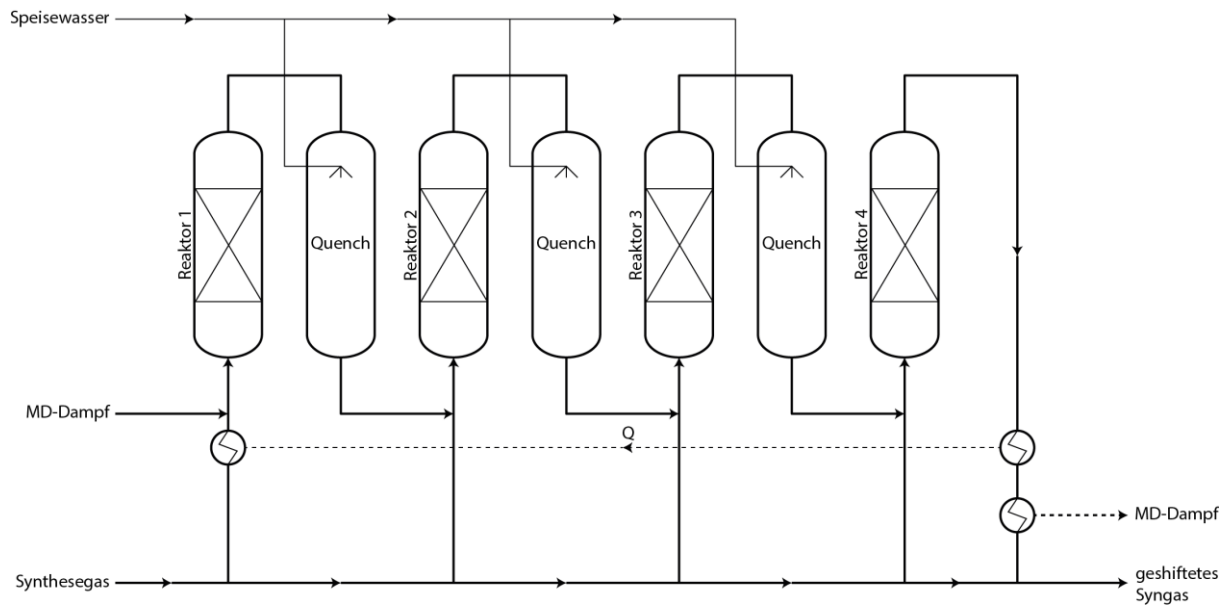


Abbildung 11 Mehrstufige Wassergaskonvertierung mit Wasserquench zur Zwischenkühlung, nach [52]

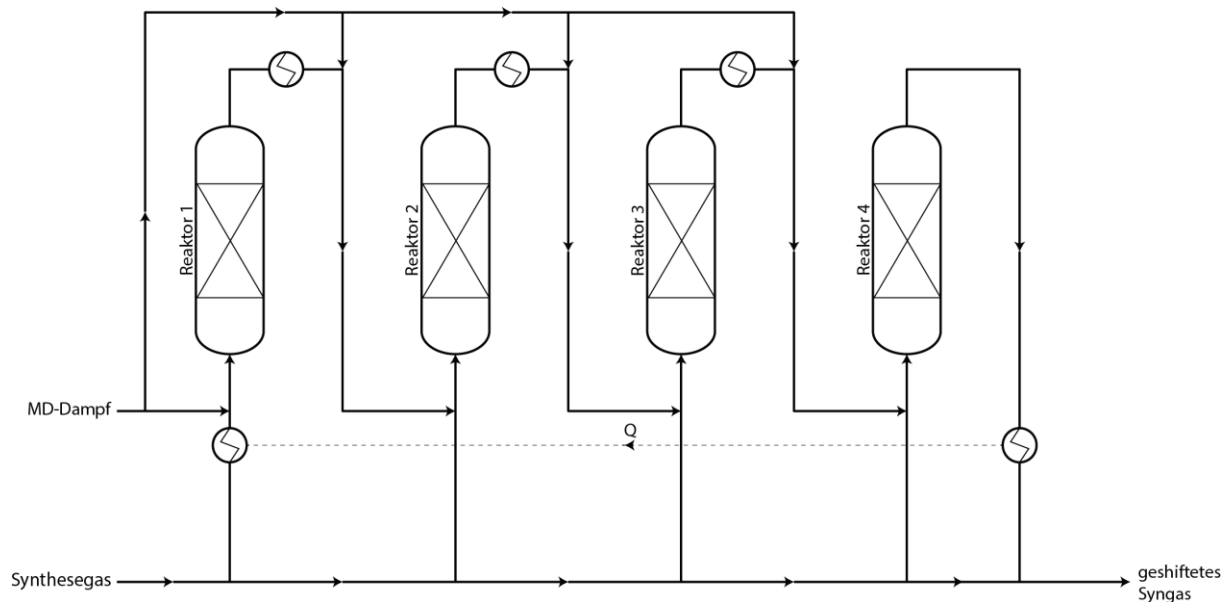


Abbildung 12 Mehrstufige Wassergaskonvertierung mit mehrstufiger Dampfeinspeisung, nach [53]

Beim flexiblen Einsatz von Kraftwerk zur Polygeneration von Strom und Kraftstoffen kann die Flexibilität der Wassergaskonvertierung eine entscheidende Rolle spielen, wenn zwischen Stromproduktion mit möglichst vollständiger CO_2 -Abscheidung und Produktion von Kohlenwasserstoffen gewechselt werden soll. Bei der Stromproduktion würde der komplette unkonvertierte Synthesegasstrom durch die Konvertierung geleitet werden. Bei der Herstellung von Fischer-Tropsch-Produkten oder Methanol wird dagegen, je nach $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis des Vergaserproduktgases, ca. die Hälfte des unkonvertierten Synthesegases nicht konvertiert und die Last der Konvertierung entsprechend um 50 % abgesenkt. Teillastzustände haben dabei keinen nennenswerten Einfluss auf die Leistung der Konvertierung. Die Lastwechselfähigkeit

wurde bisher nicht intensiv untersucht, liegt aber bei mehr als 2 % je Minute ohne negative Auswirkungen auf den Katalysator [54, 55] .

Neben der Wassergaskonvertierung kann dem Synthesegas grundsätzlich auch aus der Wasserelektrolyse erzeugter Wasserstoff beigemischt werden, um das CO:H₂-Verhältnis anzupassen. Auf die Elektrolyse wird im Kapitel 2.6 eingegangen.

2.3.3 Sauergaswäsche

Es existieren eine Vielzahl von Verfahren zur Sauergaswäsche (AGR¹⁴). Zur Sauergasbehandlung von Vergaserproduktgas werden im kommerziellen Maßstab vornehmlich lösungsmittelbasierte Verfahren eingesetzt. Das grundlegende Fließbild aller lösungsmittelbasierten Verfahren ist in Abbildung 13 zu sehen. In einer Absorberkolonne wird das zu reinigende Gas mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht und die zu lösenden Gasbestandteile gehen in das Lösungsmittel über. Das gereinigte Gas verlässt den Kopf der Kolonne zur weiteren Verwendung. Das angereicherte Lösungsmittel wird durch Temperaturerhöhung mittels Reboiler, durch Druckabsenkung oder durch die Verwendung eines Stripgases im Desorber regeneriert und dann erneut dem Absorber zugeführt [56].

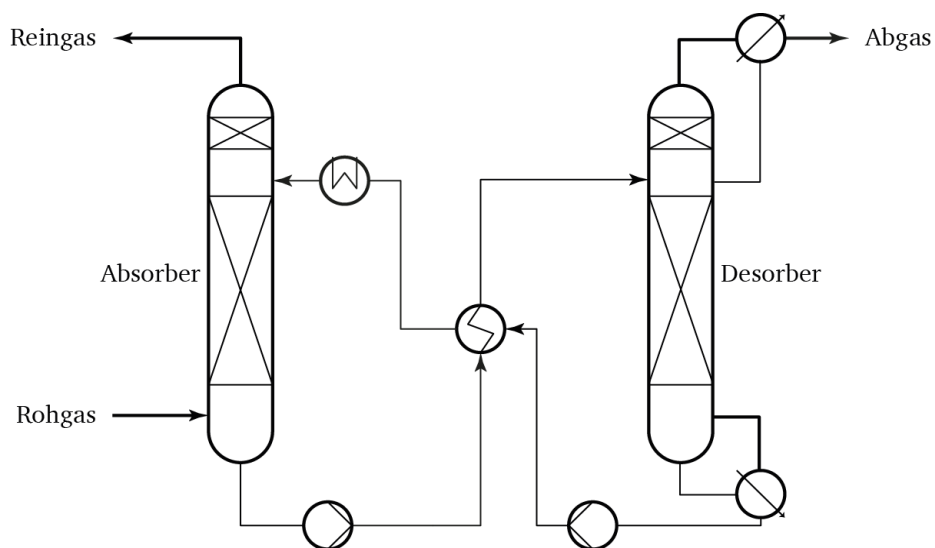


Abbildung 13 Grundlegendes Fließbild von lösungsmittelbasierten Verfahren

Die lösungsmittelbasierten Verfahren lassen sich in Verfahren mit chemischer und physikalischer Absorption unterscheiden. Physikalische Lösungsmittel nutzen das Henry-Gesetz (Gl. (12)) aus, welches den proportionalen Zusammenhang zwischen Partialdruck p_i eines Gases und seiner Konzentration in einem Lösungsmittel \tilde{x}_i beschreibt. Der temperaturabhängige

¹⁴ Engl. Acid Gas Removal

Henry-Koeffizient H_i berücksichtigt dabei den Aktivitätskoeffizient γ_i zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff. Für hohe Partialdrücke in der Gasphase nähert sich der Aktivitätskoeffizient 1 an und das Henry-Gesetz vereinfacht sich zum Raoult'schen Gesetz (Gl. (13)) [57].

$$\tilde{x}_i = \frac{p_i}{H_i(T)} \quad \text{mit} \quad H_i(T) = p_{s,i}(T) \gamma_i \quad (12)$$

$$\tilde{x}_i = \frac{p_i}{p_{s,i}(T)} \quad (13)$$

Chemische Lösungsmittel dagegen binden die zu entfernende Bestandteile chemisch. Chemische Lösungsmittel können daher bereits bei geringen Partialdrücken große Teile des zu lösenden Gases binden, sind aber limitiert, wenn das stöchiometrische Verhältnis von Lösungsmittel und zu lösender Komponente erreicht ist. Die Kapazität von physikalischen Lösungsmittel steigt dagegen mit steigendem Partialdruck der zu lösenden Komponente nahezu proportional weiter an. Dieser Zusammenhang von Partialdruck des zu lösenden Gases und Beladung des Lösungsmittel ist für physikalische und chemische Lösungsmittel in Abbildung 14 qualitativ dargestellt.

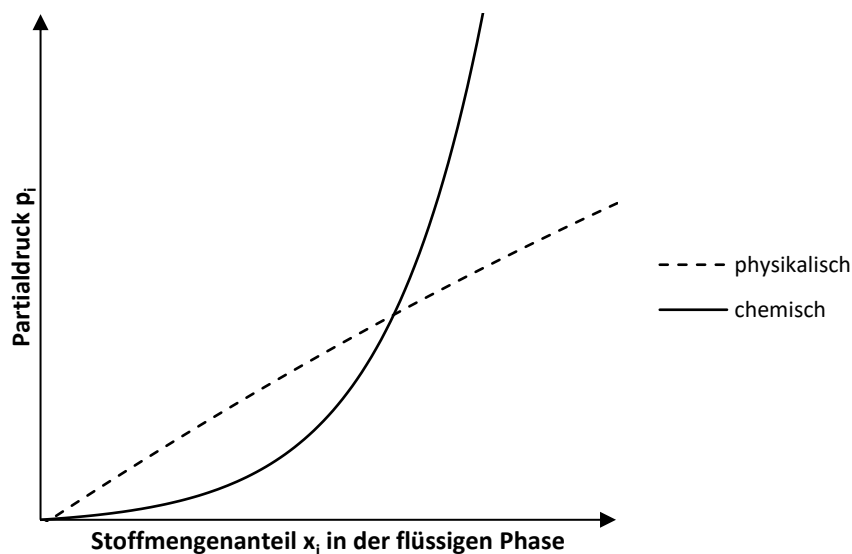


Abbildung 14 Gleichgewicht zwischen Partialdruck p_i einer zu lösenden Komponente i und ihrem Stoffmengenanteil x_i in der flüssigen Phase für chemische und physikalische Lösungsmittel, nach [57]

Physikalische Lösungsmittel eignen sich daher für hohe Partialdrücke, im Bereich der CO_2 -Abscheidung also insbesondere bei Pre-Combustion-Verfahren aufgrund der dort vorherrschenden höheren Drücke gegenüber Post-Combustion-Verfahren [58, 59]. Darüber hinaus zeichnen sich physikalische Lösungsmittel gegenüber chemischen Lösungsmitteln durch eine deutlich höhere Lösungskapazität für die Sauergase aus, was zu geringen Lösemittelströmen und damit auch zu einem geringeren spezifischen Energiebedarf führt.

Lösungsmittel, die Gase sowohl durch physikalische als auch durch chemische Effekte absorbieren, werde als hybride Lösungsmittel bezeichnet. Diese ordnen sich bzgl. Kapazität sowie Reinheit des Gases zwischen den physikalischen und chemischen Lösungsmitteln ein. Die Regeneration von physikalischen Lösungsmitteln kann grundsätzlich alleine durch Druckabsenkung erfolgen, so dass keine oder nur wenig thermische Energie zur Temperaturerhöhung notwendig ist. Lediglich bei hohen Anforderungen an die H₂S-Reinheit muss auf thermische Regeneration zurückgegriffen werden. Zuletzt sind physikalische Lösungsmittel üblicherweise nicht korrosiv, so dass auf Edelstahl bei den Anlagenkomponenten verzichtet werden kann [58, 59].

Die wichtigsten physikalischen AGR-Verfahren für Pre-Combustion-Capture bzw. die Aufbereitung von Vergaserproduktgas sind der auf Methanol basierende Rectisol-Prozess mit weltweit weit über 100 Anlagen sowie der auf Polyethylenglykol-Dimethylether basierende Selexol-Prozess mit mehr als 60 Anlagen. Aufgrund der weiten Verbreitung und Anwendungsmöglichkeiten sowie der vielfältigen Konfigurationen, dient der Rectisol-Prozess oft als Benchmark für neue Sauergaswäschen [58, 60, 61].

Methanol unterscheidet sich bezüglich seiner Prozessbedingungen stark von anderen Lösungsmitteln, da es einen vergleichsweise hohen Dampfdruck aufweist und so bei Umgebungstemperaturen ein großer Lösungsmittelverlust auftritt. Der Rectisol-Prozess wird daher bei sehr niedrigen Temperaturen, üblicherweise im Bereich von -40 °C bis -60 °C, betrieben. In diesem Temperaturbereich ist die Löslichkeit von CO₂, H₂S und COS sehr hoch. Die Löslichkeit dieser drei Gase in Methanol über der Temperatur für einen Partialdruck von 1 bar (CO₂) bzw. 0,1 bar (H₂S und COS) ist in Abbildung 15 aufgetragen. Der Rectisol-Prozess weist allerdings auch einige Nachteile auf. So müssen aufgrund der sehr niedrigen Temperaturen ca. 5 % einer Rectisol-Anlage in Edelstahl ausgeführt werden, obwohl es sich um ein physikalisches Lösungsmittel handelt [59]. Auch sind die Anlagen im Vergleich zu anderen Sauergaswäschen verfahrenstechnisch komplex und haben so, auch durch den notwendigen kryogenen Prozess, hohe Investitions- und Betriebskosten [59, 60]. Für Prozesse, bei denen selektiv H₂S aus einem CO₂-haltigen Gasstrom entfernt werden soll, sind der Selexol-Prozess, mit Polyethylenglykol-Dimethylether (DMPEG), sowie der sogenannte Purisol-Prozess, mit N-Methyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel, besser geeignet [59]. Der Grund liegt in der im Verhältnis höheren Löslichkeit von H₂S gegenüber CO₂ bei üblichen Prozessbedingungen [56].

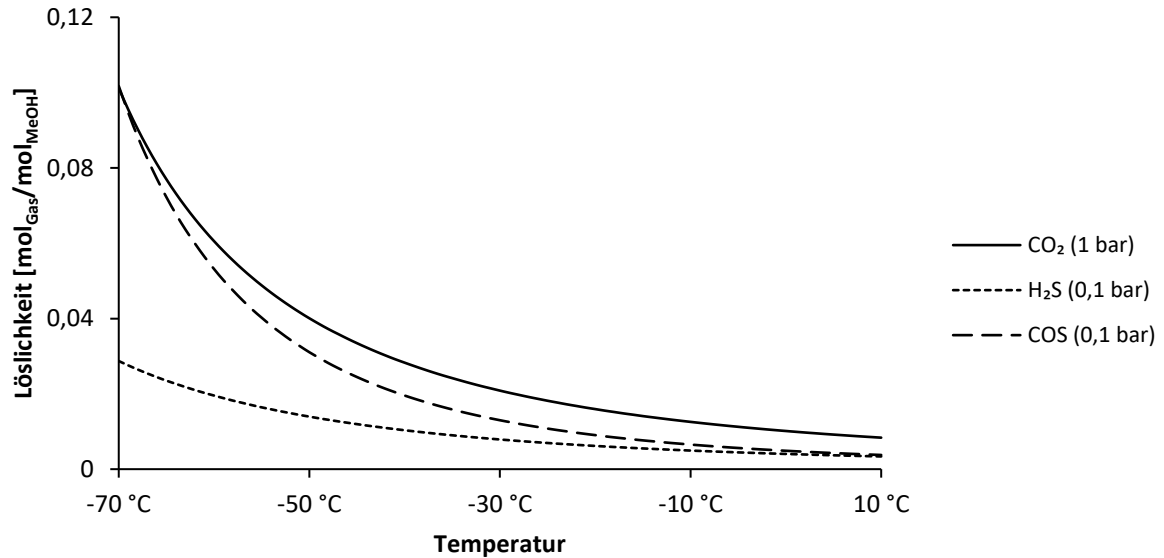


Abbildung 15 Löslichkeit von CO₂ (p = 1 bar), H₂S (p = 0,1 bar) und COS (p = 0,1 bar) in Methanol in Abhängigkeit von der Temperatur (eigene Darstellung, Ergebnisse aus ASPEN Plus)

Eine wichtige Gruppe chemischer Lösungsmittel zur Sauergaswäsche bilden Alkanolamine, organische Derivate des Ammoniaks (NH₃). Je nachdem, wie viele Wasserstoffatome des Ammoniaks gegen organische Molekülgruppen ausgetauscht wurden, teilt man die Alkanolamine in primäre, sekundäre und tertiäre Amine ein. In der Praxis relevante Beispiele für diese Verbindungen sind MEA (Monoethylamin), DEA (Diethanolamin) und MDEA (Methyldiethanolamin) (vgl. Abbildung 16) [57].

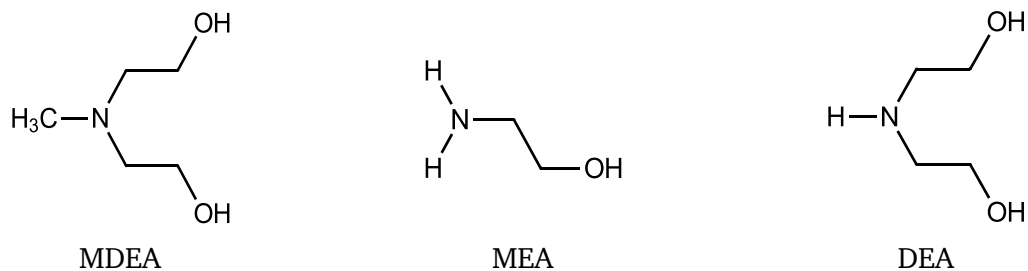
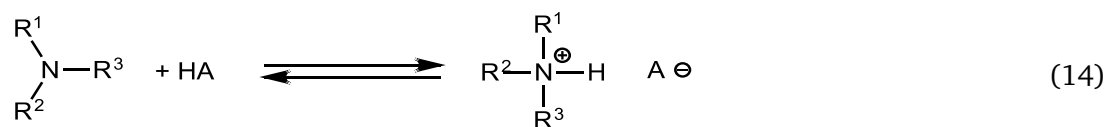
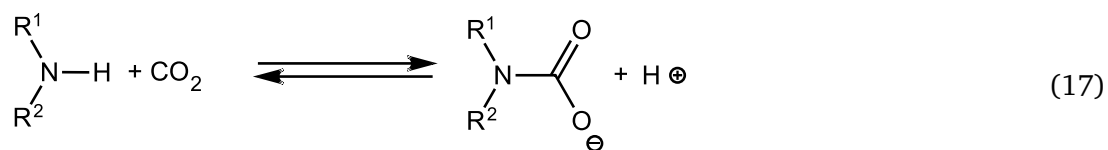


Abbildung 16 Strukturformeln von MDEA, MEA und DEA

Die chemische Absorptionsfähigkeit von Alkanolaminen basiert zum einen auf der Protonierung der Aminogruppe und der damit verbundenen Alkalität der Verbindungen (Gl. (14)), wodurch die Lösungskapazität für die schwache Kohlensäure (Gl. (15)) und Schwefelwasserstoffsäure (Gl. (16)) gegenüber einer physikalischen Absorption deutlich erhöht ist. Zum anderen können primäre und sekundäre Amine mit CO₂ Carbamate bilden (Gl. (17)) [57].





Das primäre Amin MEA wird schon seit langem in chemisorptiven Absorptionsverfahren eingesetzt. Heutzutage wird es vornehmlich für die Abtrennung der Sauerstoffkomponente mit vergleichsweise geringer Konzentration vom Rohgas mit niedrigem Gesamtdruck favorisiert. Aufgrund der geringen molaren Masse (vgl. Tabelle 2) besitzt MEA eine hohe Beladungskapazität bei moderaten Massekonzentrationen der Lösung. Nachteile beim Einsatz von MEA sind die hohe Korrosivität bei Konzentrationen von mehr als 20 Gew.-% und die relativ hohe Lösungswärme bei der CO₂-Aufnahme. Zudem machen die von dem großen Dampfdruck verursachten hohen Lösemittelverluste zusätzliche Rückhaltevorräte im Gasweg, z. B. Wasserwäschen, erforderlich [57, 62].

Diethanolamin (DEA) ist der bekannteste Vertreter der sekundären Amine. DEA reagiert nahezu nicht mit Carbonylsulfid (COS) und wird daher häufig für CO₂- und H₂S-Entfernung aus Erd- und Raffineriegas eingesetzt. Bei hohen CO₂-Partialdrücken in Sauerstoffströmen bildet DEA stabile und korrosive Zersetzungsprodukte, weswegen eine Verwendung von DEA in Pre-Combustion-Prozessen nicht sinnvoll ist. Die wesentlichen Vorteile gegenüber primären Aminen sind die vernachlässigbaren Lösemittelverluste wegen des geringen Dampfdrucks und der Beständigkeit gegenüber COS [57, 63].

Die meisten Pre-Combustion Capture-Anlagen setzen als Lösungsmittel in der Sauerstoffwäsche auf das tertiäre Amin MDEA, da es aufgrund der geringen Wärmekapazität und einer niedrigen Reaktionswärme mit CO₂ energetisch günstiger ist als andere Amine. So ist der spezifische Energiebedarf je kg CO₂ mit ca. 3100 – 3700 MJ geringer als bei anderen Amin-basierten Wäschen aber höher als bei physikalischen Wäschen [58]. MDEA besitzt zudem im Vergleich zu MEA einen niedrigen Dampfdruck und keine Korrosivität, was einen Einsatz in hohen Lösungskonzentration von 35 Gew.-% bis 60 Gew.-% ermöglicht. Außerdem ist es chemisch und thermisch stabil. Die Nachteile von MDEA liegen in der relativ hohen Viskosität des Waschmittels, der fehlenden Absorption von COS und der niedrigen kinetischen Absorptionsrate für CO₂. Die niedrige Viskosität des Waschmittels muss durch das Kolonnendesign abgedeckt werden. Die mangelnde Fähigkeit COS abzuscheiden verlangt eine vorgelagerte COS-Hydrolyse als katalytische Umwandlungsstufe [57, 58, 64]. Die Ursache für

die niedrige kinetische Absorptionsrate von CO_2 ist im Reaktionsmechanismus zu suchen. Da es sich bei MDEA um ein tertiäres Amin handelt, kann keine Carbamatbildung nach Gleichung (17) stattfinden. Die Absorption wird entsprechend durch die Hydrolyse von CO_2 nach Gleichung (15) kinetisch limitiert. Die Absorption von H_2S dagegen läuft äußerst schnell ab. Dieser Effekt kann für eine selektive Abscheidung von H_2S genutzt werden. Falls keine Selektivität gewünscht ist oder eine möglichst vollständige Abscheidung von CO_2 angestrebt wird, kann ein Aktivator, wie z. B. Piperazin im von BASF entwickelten aMDEA-Verfahren oder alternativ das primäre Amin MEA, hinzugefügt werden. Bei der Aktivierung wird zum einen ausgenutzt, dass das zugesetzte Amin direkt mit dem CO_2 ohne vorherige Hydrolyse reagieren kann. Zum anderen wird das Amin durch eine Reaktion mit MDEA regeneriert und kann dadurch deutlich mehr CO_2 aufnehmen, als es bei einer wässrigen Lösung mit lediglich Piperazin bzw. MEA der Fall wäre [57, 63, 65]. In Tabelle 2 sind die Kenndaten von einigen Alkanolaminen sowie der beiden physikalischen AGR-Prozesse Selexol und Rectisol gegenübergestellt.

Für einen schnellen Wechsel zwischen stofflicher und energetischer Nutzung des Synthesegases ist eine ausreichende Flexibilität der Sauergaswäsche notwendig, da sich die Anforderungen an CO_2 - und H_2S -Gehalt im Synthesegas ändern. Die Erfahrungen hierzu sind allerdings begrenzt, da Sauergaswäschen derzeit im Wesentlichen in der chemischen Industrie eingesetzt werden und dort schnelle Lastwechsel vermieden werden und bisher auch nicht notwendig waren [54]. Todd et al. [54] haben daher in einer Studie zur Flexibilität von IGCC-Anlagen die Sauergaswäsche als Bereich mit besonderen Forschungsbedarf ausgemacht. Bisherige Erfahrungen zeigen laut der Studie, dass Lastwechselgeschwindigkeiten von 2 %/min bis 3 %/min grundsätzlich möglich sind. Schnellere Lastwechsel hingegen können zu einem für die Synthese unzulässigen Schwefeldurchbruch durch die Sauergaswäsche und damit zur Abschaltung der Syntheseeinheiten führen. Im Rahmen dieser Promotion wurden Optionen zur Verbesserung der Lastwechselfähigkeit von Sauergaswäschen untersucht [67]. Mit Hilfe von Prozesssimulationen konnte gezeigt werden, dass durch geschickte Regelstrategien sowie durch ein angepasstes Kolonnendesign mögliche Schwefeldurchbrüche drastisch reduziert werden können. Diese Arbeiten sind jedoch noch nicht experimentell bestätigt. Weiland et al. [68] haben darüber hinaus gezeigt, dass es beim Wechsel von Betriebspunkten bei aminbasierten Sauergaswäschen leicht zu instabilem Reglerverhalten kommen kann. So wurde bei einem untersuchten Fall gezeigt, dass durch die Halbierung der Reboilerlast im Desorber der H_2S -Gehalt im abgetriebenen Waschmittel um einen Faktor 50 empfindlicher auf Reboilerlaständerungen reagiert.

Tabelle 2 Kenndaten von einigen Alkanolaminen und physikalischen Lösungsmitteln für Sauergase ([57, 66] und eigene Berechnung mit ASPEN Plus)

	MEA	DEA	MDEA	Selexol (DMPEG)	Rectisol (MeOH)
Dichte bei 20°C [kg/m ³]	1016	1090 (bei 30 °C)	1040	~1030	785
Molare Masse [g/mol]	61	105	119	~280	32
Siedepunkt [°C] bei					
100 kPa	171	Zersetzung	247	~240	65
6,7 kPa	100	187	164	~200	9
Dampfdruck bei 20°C [Pa]	48	1,3	1,3	~0,1	14700 (110 bei -40 °C) (11 bei -60 °C)
Verdampfungsenthalpie [kJ/kg]	826	670 (bei 3,1 kPa)	519	~1350	1150
Mittlere Lösungswärme [kJ/kg _{CO₂}]	1918	1628	1337	~51	152
Dyn. Viskosität [mPa s]	1,0	1,6	13	~5,8	0,6
Wärmekapazität [kJ/kg K]	3,9	3,8	3,4	~2,05	2,33
Übliche Konzentration [Gew.-%]	15 – 20	25 – 35	20 – 50	~100	100
Max. Sauergasbeladung* [mol/mol _{Amin}]	0,3 – 0,35	0,3 – 0,35	–	–	–
Selektive H₂S-Abscheidung möglich	nein	nein	ja	ja	ja

* um Korrosion bei Schwarzstahl zu vermeiden

2.4 Synthese

Aus dem aus Wasserstoff und CO bestehenden Synthesegas kann eine große Vielzahl von chemischen Grundstoffen bis hin zu Spezialchemikalien gewonnen werden. Produkte, die direkt aus Synthesegas synthetisiert werden können, sind in Tabelle 3 sowie das jeweilig notwendige CO:H₂-Verhältnis aufgelistet. Die mengenmäßig relevantesten sind hierbei Ammoniak und Methanol, die größtenteils lediglich Zwischenprodukte in der weiteren Verarbeitung sind [11]. Die Erzeugung von flüssigen oder gasförmigen Energieträgern in Form von FT-Produkten bzw. SNG aus Kohle war ursprünglich ein Haupttreiber für die Entwicklung vieler Vergasungstechnologien. Derzeit ist die wirtschaftliche Bedeutung mit lediglich dem Sasol-Komplex in Südafrika für den Coal-to-Liquid-Prozess (CtL) sowie einer Anlage die SNG-Produktion in Beulah, North Dakota in den Vereinigten Staaten von Amerika außerhalb von

China gering [11]. In China wird aufgrund der geringen Verfügbarkeit lediglich 6 % des Energiebedarfs mit Erdgas gedeckt [3]. Daher existiert in China ein großes Interesse, die reichlich vorhandene Kohle in leichter zu transportierende gasförmige und auch flüssige Energieträger umzuwandeln [69].

Tabelle 3 Direkte Syntheseprodukte aus Synthesegas [11, 70]

	Gleichung	CO:H ₂ -Verhältnis
Ammoniak	$N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$	1:∞
Methan	$CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4$	1:3
Methanol	$CO + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$	1:2
Fischer-Tropsch-Produkte	$n CO + (2n + 1) H_2 \rightleftharpoons C_n H_{2n+2} + n H_2O$	< 1:2 (je nach Kettenlänge)
Essigsäure	$2 CO + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_3COOH$	1:1
Ameisensäuremethylester	$2 CO + 2 H_2 \rightleftharpoons HCOOCH_3$	1:1
Ethanol	$2 CO + 4 H_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH + H_2O$	1:2
Propanol	$3 CO + 6 H_2 \rightleftharpoons C_3H_7OH + 2 H_2O$	1:2
Ethylenglycol	$2 CO + 3 H_2 \rightleftharpoons C_2H_4(OH)_2$	2:3
Isobutanol	$4 CO + 8 H_2 \rightleftharpoons C_4H_9OH + 3 H_2O$	1:2
Ethylen	$2 CO + 4 H_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + 2 H_2O$	1:2

Ammoniak ist mit einer jährlichen Produktion von ca. 150 Millionen Tonne eine der am meisten synthetisierten Chemikalie [11]. Gut 80 % des Ammoniaks werden für die Produktion von Düngemitteln, in Form von Ammoniumnitrat oder Harnstoff, benötigt [71]. Die Synthese erfolgt nahezu ausschließlich mit dem Anfang des 20. Jahrhundert entwickelten Haber-Bosch-Verfahren. Als Einsatzstoff wird überwiegend Erdgas eingesetzt, welches in einem Primärreformer mit Dampf nach Gleichung (6) umgesetzt wird. Im Sekundärreformer erfolgt die partielle Oxidation des verbleibenden Methans mit Luftsauerstoff nach Gleichung (9). Durch die Verwendung von Luftsauerstoff wird gleichzeitig der notwendige Stickstoff dem Prozess zugeführt. Das CO aus der Dampfreformierung wird in einer Wassergaskonvertierung zu CO₂ umgesetzt, welches danach mittels einer Gaswäsche zusammen mit dem Dampf ausgewaschen wird. Die eigentliche Ammoniaksynthese nach Gleichung (18) erfolgt über einem Eisenkatalysator bei Drücken um die 200 bar und Temperaturen zwischen 400 °C und 500 °C. Der Prozess setzt aus der Gaswäsche sowie aus der typischerweise mit Erdgas gefeuerten Wärmezufuhr im Primärreformer große Mengen an CO₂ frei. Ein Teil des CO₂ kann bei der Erzeugung von Harnstoff nach Gleichung (19) wieder gebunden werden. Dennoch ist die Ammoniak-Synthese grundsätzlich nicht geeignet, CO₂ aus dem Einsatzstoff in relevanten Mengen zu binden [71].



Synthetisches Erdgas in Form von Methan wurde in der Vergangenheit vielfach als Energieträger betrachtet. So wurden in den 1970er und 1980er Jahren am Kernforschungszentrum Jülich die Dampfrefomierung von Methan mittels Wärme aus einem Kernreaktor und die Methanisierung beim Wärmeverbraucher als ein möglicher Kreisprozess zum effizienten Wärmetransport über lange Strecken untersucht [72]. Ein aktuell intensiv diskutierter Ansatz ist die Erzeugung von Methan aus Elektrolysewasserstoff, welcher wiederum aus Überschussstrom durch die fluktuierende Energieerzeugung immer häufiger zur Verfügung steht [73]. Die Erzeugung des SNG erfolgt bei allen Ansätzen, auch bei Synthesegas aus der Vergasung, über einen Nickelkatalysator nach den Gleichungen (20) und (21). Die kommerzielle Bedeutung der Erzeugung von SNG aus festen Brennstoffen mittels Vergasung ist jedoch, wie oben schon geschildert, gering. Hinzu kommt, dass jegliches CO₂, welches bei der Erzeugung von SNG im Produkt gespeichert wird, bei der vornehmlich energetischen Nutzung wieder freigesetzt und nicht dauerhaft gebunden wird.



Die Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) erlaubt die Erzeugung einer großen Bandbreite von aliphatischen, sowohl unverzweigten als auch verzweigten sowie oxygenierten Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas. Die FT-Synthese ist ein wesentlicher Prozessschritt bei der „Kohleverflüssigung“, also der Bereitstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle, was insbesondere in China intensiv untersucht wird [74]. Als Katalysator können Kobalt, Ruthenium und Eisen eingesetzt werden. Eisen wird aufgrund des geringeren Preises sowie der guten Wassergaskonvertierungsaktivität gerne genutzt und zeigt eine hohe Selektivität zu Olefinen. Kobalt ist gegenüber Eisen um einen Faktor von mehr als 200 teurer. Dafür können mit Kobalt-Katalysatoren die höchsten Umsätze und die längsten Katalysator-Standzeiten erreicht werden. Allerdings werden durch Kobalt-Katalysatoren vornehmlich lineare Paraffine erzeugt [75].

Grundsätzlich läuft die Fischer-Tropsch-Synthese in fünf Schritten ab. Zunächst erfolgt die Adsorption der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche. Danach erfolgt die Ketteninitiierung durch Dissoziation des CO und Hydrierung des Kohlenstoffs zu einer Methylgruppe. Im dritten Schritt kommt es zum Kettenwachstum, bei dem ein Methyl-Monomer mit der Kette, anfangs ebenfalls nur ein Monomer, reagiert. Dieses Wachstum setzt sich bis zum Kettenabbruch und

schließlich zur Desorption des Produkts fort. Der Kettenabbruch ist ein statistisches Ereignis. Somit unterliegen die Kettenlängen Wahrscheinlichkeitsverteilungen W_n , die durch die Anderson-Schulz-Flory-Verteilung (Gl. (22)) mit l für die Kettenlänge und α für die Wachstumswahrscheinlichkeit beschrieben werden können. Eine Erhöhung der Temperatur und eine Absenkung des Drucks führen dabei beide zum Absinken der Wachstumswahrscheinlichkeit und somit zu einer geringeren Kettenlänge [75].

$$W_l = n \alpha^{l-1} (1 - \alpha)^2 \quad (22)$$

Fischer-Tropsch-Produkte müssen nach der Synthese noch aufbereitet und nach Kettenlänge getrennt werden. Die gasförmigen Produkte können als Erdgasersatz (C1 und C2) sowie als Flüssiggas (C3, C4) verwendet werden. Kettenlängen von C5 bis C11 sind als Benzin verwendbar, C10 bis C16 als Kerosin in der Luftfahrt und C12 bis C20 als Diesel. Der so erzeugte Diesel ist insbesondere als Alternative zu Diesel aus Mineralöl interessant, da FT-Produkte nur wenig Aromaten aber oxygenierte Kohlenwasserstoffe enthalten und so die Ruß-, CO- und Kohlenwasserstoff-Emissionen bei der Verwendung im Dieselmotor reduzieren [76]. Noch größere Kettenlänge, bis zu C120, können durch mildes Hydrocracking ebenfalls zu Diesel umgesetzt werden. Alternativ können diese Wachse als Grundlage für Schmierstoffe und pharmazeutische Produkte dienen.

In dieser Arbeit liegt die stoffliche Nutzung von Synthesegas über die Methanolsynthese im Fokus. Methanol wird seit Anfang des 21. Jahrhunderts intensiv als zentraler Grundstoff einer „Methanol-Chemie“ oder „Methanol-Wirtschaft“ als Energieträger, Treibstoff und chemischer Grundstoff anstelle von fossilem Öl diskutiert [77]. Die Synthese von Methanol wird im Wesentlichen durch die drei folgenden Gleichgewichtsreaktionen bestimmt: die Hydrierung von CO (Gl. (23)), die Hydrierung von CO₂ (Gl. (24)) und die Wassergaskonvertierungsreaktion (WGS in Gl. (25)).



Der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese war lange Zeit in der wissenschaftlichen Diskussion. Zunächst wurde vermutet, dass lediglich die CO-Hydrierung zur Bildung von Methanol führt und die Produktion von Methanol aus CO₂ immer über den Zwischenschritt der WGS abläuft. Später wurde die CO₂-Hydrierung als der einzige bzw. dominierende Schritt der Synthese vermutet. Mittlerweile ist durch Untersuchungen mit

Isotopenmarkierungen klar, dass beide Hydrierungsreaktionen sowie die WGS eine Rolle spielen [78].

Da die Hydrierung von CO und CO₂ zu einer Verringerung der Stoffmenge in Richtung Methanol führen und beide Reaktionen exotherm sind, wird die Produktion von Methanol durch hohe Drücke und niedrige Temperaturen bevorzugt. Für eine angemessene Reaktionsgeschwindigkeit kommen daher in industriellen Prozessen schon immer Katalysatoren zum Einsatz. In den mittlerweile verdrängten Hochdruckprozessen bei Drücken von 250 – 350 bar und Temperaturen zwischen 320 °C und 450 °C kamen ZnO/Cr₂O₃-Katalysatoren zum Einsatz. Diese Katalysatoren zeichneten sich durch eine hohe Resistenz gegenüber Katalysatorgiften z. B. in Form von Schwefelverbindungen aus. Gleichzeitig waren hohe Investitionen in dickwandige Reaktoren sowie ein großer Energieeinsatz für die Kompression notwendig. Durch die Entwicklung von effektiven Gasreinigungsprozessen, insbesondere zur Abtrennung von Schwefelverbindungen sowie deutlich aktiveren Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren konnten sich energetisch günstigere Niederdruckprozesse etablieren. Diese Katalysatoren arbeiten in einem Druckbereich von 50 bar bis 100 bar und Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C [79]. Ein Beispiel für einen kommerziell verfügbaren Methanolprozess ist das von Lurgi entwickelte Mega-Methanol-Verfahren (vgl. Abbildung 17).

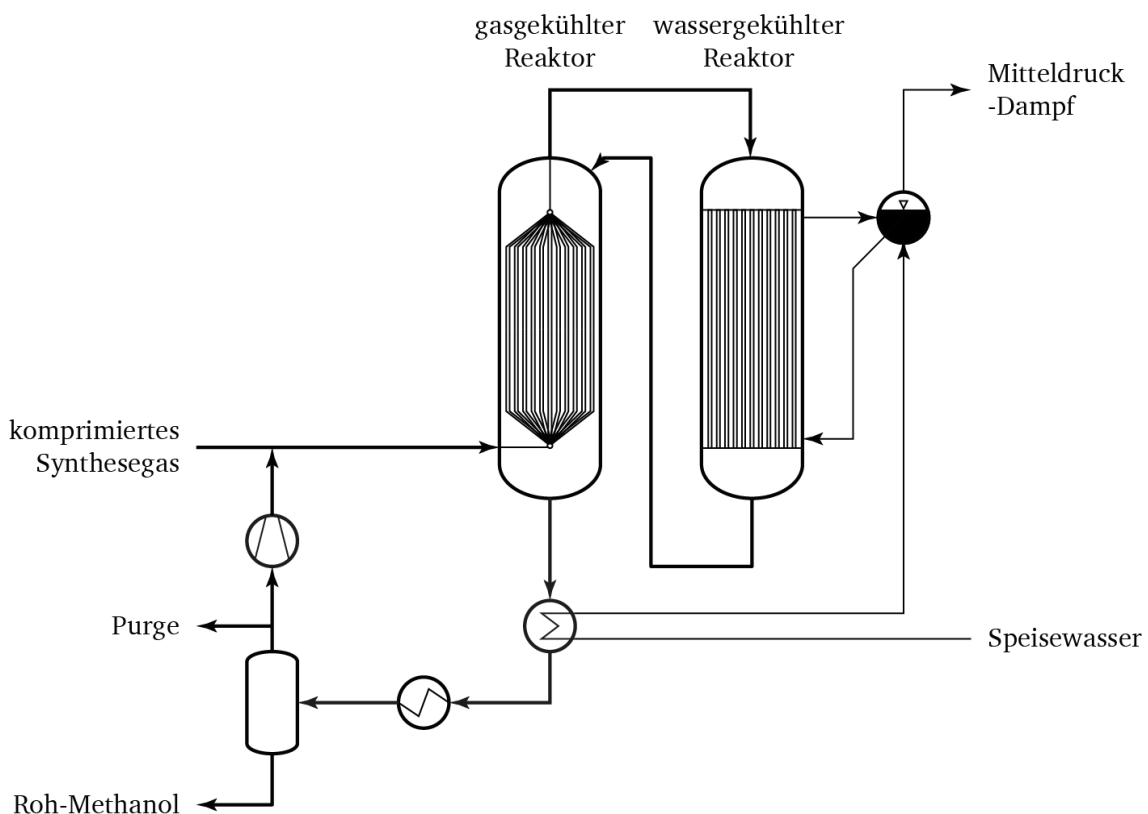


Abbildung 17 Vereinfachtes Fließbild des „Mega-Methanol“-Verfahren, nach [80]

Bei diesem Verfahren werden zwei Reaktoren genutzt. Der größte Teil des Umsatzes von Synthesegas in Methanol erfolgt im wassergekühlten Reaktor. Das teilkonvertierte Gas wird im mit frischem Synthesegas gekühlten Reaktor bei geringeren Temperaturen weiter umgesetzt. Die entstehende Wärme wird gleichzeitig zur Vorwärmung des frischen Synthesegases verwendet. Nach dem gasgeköhlten Reaktor wird der Strom, bestehend aus Methanol und Synthesegas, geköhlt und das Methanol abgeschieden. Das unreakierte Synthesegas wird wieder komprimiert und als Recycle dem frischen Synthesegas zugesetzt. Ein Teilstrom des unreakierten Synthesegases wird abgezogen, um die Akkumulation von inerten Bestandteilen (insbesondere Methan und Stickstoff) zu verhindern. Das Mega-Methanol-Verfahren erlaubt die parallele Produktion von Mitteldruckdampf im wassergekühlten Reaktor [80].

Eine flexible Produktion von Methanol aus Synthesegas stellt gegenüber stationären Methanolprozessen erhöhte Anforderungen an die Temperaturregelung der Reaktoren um Temperaturspitzen und damit einhergehende Verkokung zu vermeiden. Die Methanolsynthese besitzt zwar eine inhärente Regelung der Temperatur, da sich das Gleichgewicht der Reaktionen (23) und (24) bei steigender Temperatur Richtung Edukte verschiebt. Dennoch kann es zu Temperaturspitzen kommen, für die es geeignete Regelstrategien zu erarbeitet gilt [81].

2.5 Stromerzeugung

Die energetische Nutzung des hochkalorischen gereinigten Synthesegases kann mittels verschiedener Kraftmaschinen oder direkter elektrochemischer Umwandlung in Brennstoffzellen erfolgen. Aufgrund der notwendigen Größe von Vergaseranlagen hat sich die Verwendung von kombinierten Gas- und Dampfturbinenprozessen (GuD) etabliert [82, 83]. Ein Überblick über kommerzielle sowie Demoanlagen wurde von Wolfersdorf et al. [84] zusammengestellt. Bei der Auslegung, dem Bau und Betrieb dieser Anlagen kann auf breite Erfahrung im Bereich der mit Erdgas befeuerten GuD-Anlagen zurückgegriffen werden. Durch die Verwendung von Synthesegas statt Erdgas als Einsatzstoff ergeben sich jedoch eine Reihe von Herausforderungen im Design und der Konstruktion der Gasturbinen. Die Turbinen müssen für eine große Bandbreite an möglichen Synthesegaszusammensetzungen in Abhängigkeit von Vergasertyp und der vorgeschalteten Gasreinigung ausgelegt werden und zusätzlich üblicherweise weiterhin für Erdgas als Ausweich-Brennstoff geeignet sein [82]. Zudem besitzen Gemische mit wesentlichen Mengen an Wasserstoff und CO höhere Flammengeschwindigkeiten, höhere adiabate Verbrennungstemperaturen, einen breiteren Zündbereich, geringe Zündenergie und eine geringere Dichte als Erdgas, welches im Wesentlichen aus Methan besteht. Dadurch ist die Gefahr von Blowout und Rückbrand höher [85]. Durch die erhöhte Flammentemperatur steigt die Menge an gebildetem NO_x . Bei

Erdgasturbinen wird durch Vormischen des Brenngases ein stark erhöhtes Luftverhältnis und eine abgesenkte Temperatur in der Brennkammer erreicht, um die Bildung von NO_x zu verringern [86]. Dies ist bei wasserstoffgefeuerten Turbinen nicht möglich, da Wasserstoff bei den Bedingungen am Verdichterausgang bereits spontan mit Luft reagiert und so keine kontrollierte Verbrennung in der Brennkammer stattfinden kann. Entsprechend kommen nur Diffusionsbrennkammern bei der Nutzung von Synthesegas oder Wasserstoff zum Einsatz. Zur Kontrolle der Flammentemperatur wird das Brenngas mit Inertgasen, d. h. Stickstoff oder Dampf, verdünnt [86]. Die Verwendung von Stickstoff führt zu einem geringeren Effizienzverlust in der Gasturbine, verlangt aber höhere Investitionskosten durch einen zusätzlichen Verdichter. Bei der Verwendung von Dampf als Inertgas dagegen kann die Dampfturbine in einem nachgeschalteten Dampfkraftprozess kleiner ausfallen bei gleichzeitig höherem Wasserbedarf der Gesamtanlage [85, 86].

Turbinen, die für den Betrieb mit Wasserstoff oder Synthesegas gedacht sind, werden aus Sicherheitsgründen immer mit Erdgas gestartet. Einige Modelle erlauben auch einen durchgehenden Betrieb mit einem Brennstoffmix aus Erdgas und Synthesegas oder Wasserstoff, um eine große Bandbreite von Betriebsfällen abdecken zu können [54, 83]. Dabei gibt es für gewöhnlich Einschränkungen bzgl. der zulässigen Mischungen im Kennfeld der Turbine sowie der Mindestlast, wie beispielhaft in Abbildung 18 dargestellt [82].

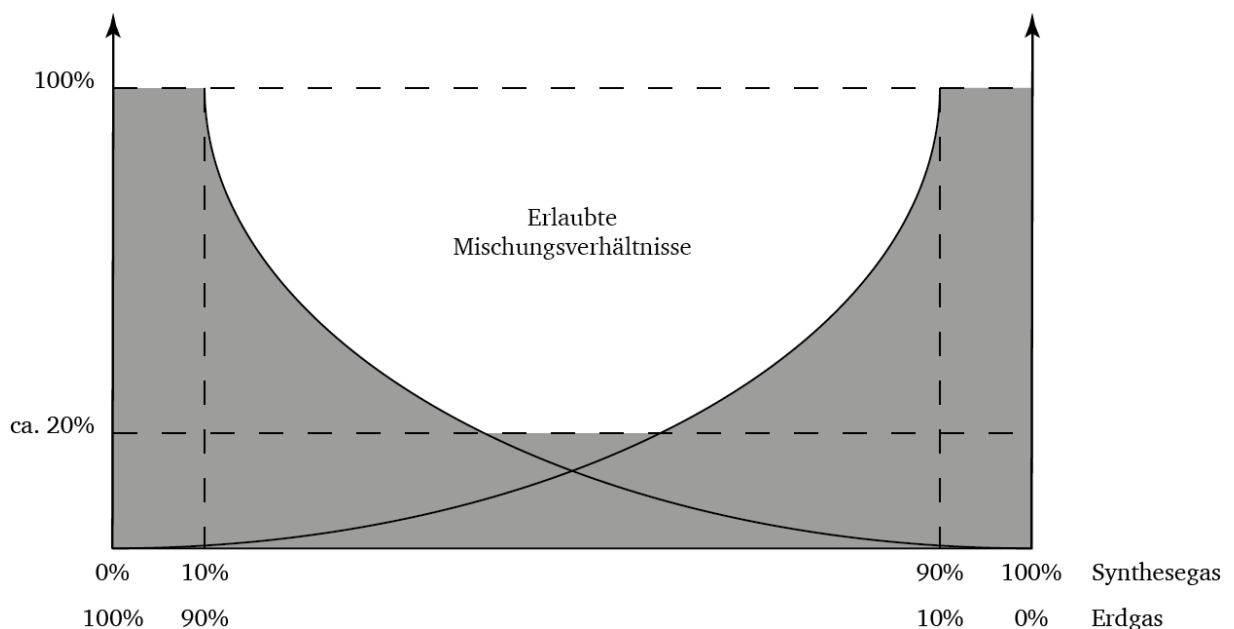


Abbildung 18 "Badewannenkurve" zu zulässigen Brennstoffmischungsverhältnissen in Gasturbinen, nach [82]

Der nachgeschaltete Dampfkraftprozess in IGCC-Anlagen unterscheidet sich im grundsätzlichen Aufbau nicht von dem eines Erdgas gefeuerten GuD-Kraftwerks. In einem Abhitzekessel-dampferzeuger wird das heiße Rauchgas der Gasturbine genutzt, welches gegebenenfalls durch

eine Zusatzfeuerung auf höhere Temperaturen gebracht werden kann, um Wasser auf verschiedenen Druckstufen vorzuwärmen, zu verdampfen und zu überhitzen. Der im Dampfkraftprozess erzeugte Dampf wird in Dampfturbinen entspannt. Bei IGCC-Anlagen werden für einen hohen Wirkungsgrad die Wärmeströme aus dem Vergasungsprozess und der Gasreinigung eingekoppelt. Bei Polygenerationsanlagen mit einer exothermen Synthese, bei dem Dampfkraftwerk und Synthese gleichzeitig betrieben werden, können zusätzlich auch die Wärmeströme aus der Synthese integriert werden. Bei dieser Integration muss jederzeit zwischen Wirkungsgradsteigerung und der damit einhergehenden Komplexitätssteigerung in der Anlage abgewogen werden. Die höhere Komplexität kann zum einen die Betriebsfähigkeit und Systemstabilität verringern und zum anderen die Investitions- und Betriebskosten erhöhen. Jedoch ist für einen hohen Wirkungsgrad ein hoher Grad von Integration zwischen Vergaser, Gasreinigung und Wasser-Dampfkreislauf notwendig [87, 88] .

Neben dem kombinierten Gas- und Dampfkraftprozess existieren auch Ansätze, die auf den Dampfkraftprozess verzichten und die Effizienz der Gasturbine durch andere Maßnahmen erhöhen. Hierzu gehört der sogenannte STIG¹⁵-Prozess, bei dem die Abgaswärme der Gasturbine zur Produktion von Dampf genutzt wird. Der Dampf wird wiederum in die Brennkammer der Gasturbine eingedüst, um den Gasmassenstrom und somit die Leistung der Turbine zu steigern [88]. Weitere Varianten sehen eine Zwischenkühlung bei der Verdichtung der Verbrennungsluft vor, entweder durch Einspritzen von Wasser oder durch indirekte Kühlung mit Wasser und Produktion von zusätzlichem Dampf für die Brennkammer [89].

Die Lastwechselfähigkeit stand bisher beim Design und Betrieb von IGCC-Anlagen nicht im Vordergrund. Grundsätzlich kann die Stromerzeugung in einer IGCC-Anlage jedoch dieselbe Lastwechselfähigkeit wie NGCC¹⁶-Anlagen aufweisen, da IGCC-Anlagen beim Starten und Anfahren ohnehin mit Erdgas betrieben werden. Die Lastwechselfähigkeit von NGCC-Anlagen ist seit Langem Gegenstand der Forschung und Entwicklung. Mittlerweile kann eine heiße Anlage in weniger als 30 min Volllast erreichen und Laständerungen mit 60 % der Nennleistung je Minute fahren. Die Mindestlast beträgt üblicherweise zwischen 40 % bis 50 %, kann aber bei sequentieller Feuerung in der Turbine auch auf 20 % abgesenkt werden [54, 90].

¹⁵ Engl. Steam Injected Gas Turbine

¹⁶ Gas- und Dampfturbinenprozess; engl. Natural Gas Combined Cycle

2.6 Hilfsstoffe und Hilfssysteme

Polygenerationsanlagen benötigen, wie die meisten Industrieanlagen, eine ganze Reihe von Hilfsstoffen und Hilfssystemen. Hierzu gehören Wasseraufbereitung, Abwasser- und Reststoffentsorgung, Hilfsdampfsysteme, Druckluftversorgung und vieles mehr. Für Vergaser, die als Oxidationsmittel O_2 statt Luft verwenden, sind kryogene Luftzerlegungsanlagen (LZA) nach dem Linde-Verfahren unerlässlich. Alternative Verfahren, wie die Druckwechselabsorption oder Membranverfahren, zur Bereitstellung von technisch reinem O_2 , konnten sich im großtechnischen Maßstab bisher nicht bewähren [55, 91]. Lastwechsel sind für LZA aufgrund der großen Temperaturunterschiede im Prozess anspruchsvoll, können jedoch bei der Luftzerlegung unter anderem dann auftreten, wenn zu Zeiten von Überschussstrom Elektrolyseure zur Wasserstofferzeugung betrieben werden. Die Lastwechselfähigkeit wird von Todd et al. [54] mit 3 % je Minute angegeben. Eine Integration der Luftzerlegungsanlage in den Gasturbinenprozess kann die Effizienz zu Lasten der Flexibilität erhöhen [54]. Eine Erhöhung der Flexibilität mittels verbessertem Prozesskontrollsystem der Luftzerlegung wird im Projekt FlexASU angestrebt [92].

Ein weiteres Hilfssystem, welches bei der Betrachtung von Polygenerationsanlagen immer öfter in den Fokus rückt, sind die oben erwähnten Elektrolyseure zur Wasserstoffbereitstellung. Bei der Elektrolyse laufen, je nach pH-Wert der verwendeten wässrigen Lösung, bei ausreichender Zersetzungsspannung die Redoxreaktionen (26) und (27) (saure Lösung) oder (28) und (29) (alkalische Lösung) ab [93].



Im technischen Maßstab dominiert die alkalische Wasserelektrolyse. Die verschiedenen Ausführungen unterscheiden sich in der Art des Elektrolyten, der mobil als flüssiger Ionenleiter zwischen den Elektroden (alkalische Elektrolyse) oder immobil in einer Polymerelektrolytmembran (PEM-Elektrolyse) oder für Hochtemperaturanwendungen in einem Keramikdiaphragma (Hochtemperatur-Festoxid-Elektrolyse (SOE)) ausgeführt sein kann [93]. Die wesentlichen Unterschiede zwischen diesen Elektrolyseuren sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4 Vergleich von alkalischen Elektrolyseuren, PEM-Elektrolyseuren und SOE [93]

	Alkalischer Elektrolyseur	PEM-Elektrolyseur	SOE-Elektrolyseur
Zelltemperatur	40 °C bis 240 °C	20 °C bis 100 °C	700 °C bis 1.000 °C
H₂-seitiger Druck	≤ 30 bar	≤ 50 bar (bis 350 bar möglich)	≤ 10 bar
Stromdichte	$0,2 \frac{A}{cm^2}$ bis $0,5 \frac{A}{cm^2}$	$0,5 \frac{A}{cm^2}$ bis $3,0 \frac{A}{cm^2}$	$0,1 \frac{A}{cm^2}$ bis $1,0 \frac{A}{cm^2}$
Zellspannung			
konventionell	1,8 V bis 2,5 V	1,8 V bis 2,2 V	0,9 V bis 1,5 V
fortgeschritten	1,6 V bis 1,9 V	1,5 V bis 1,8 V	0,9 V bis 1,1 V
Leistungsdichte	$\leq 1,0 \frac{W}{cm^2}$	$\leq 4,4 \frac{W}{cm^2}$	$\leq 3,0 \frac{W}{cm^2}$
Energieverbrauch	$4,5 \frac{kWh}{m^3}$ bis $7,0 \frac{kWh}{m^3}$	$4,5 \frac{kWh}{m^3}$ bis $7,5 \frac{kWh}{m^3}$	$\approx 3 \frac{kWh}{m^3}$
Unterer Teillastbereich	12 % bis 40 %	0 % bis 10 %	
Lebensdauer	20 a bis 30 a	10 a bis 20 a	
Ansprechzeit	< 1 s	<< 1 s	Mehrere Sekunden
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> - Preiswert - Ausgereift - Robustes Diaphragma - Langzeitstabil - Ohne Edelmetalle 	<ul style="list-style-type: none"> - Kompakt - Effizient - Hohe Stromdichte - Teil- und überlastfähig - Schnelle Systemantwort 	<ul style="list-style-type: none"> - Möglichkeit zur Kraft-Wärme-Kopplung - Möglichkeit zur interne Methansynthese
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> - Korrosiv - Gasreinigung notwendig 	<ul style="list-style-type: none"> - Teure PEM-Folien - Teure Konstruktionsmetalle 	<ul style="list-style-type: none"> - Geringe Lebensdauer

2.7 Stand der Wissenschaft

Prozessketten, die mittels Vergasung von Kohle, Strom oder Synthesegas für die stoffliche Nutzung bereitstellen, werden seit Anfang des 20. Jahrhunderts intensiv erforscht. Aktuelle Studien zu diesen Themen konzentrieren sich im Wesentlichen auf die Optimierung und detaillierte Untersuchung einzelner Verfahrensschritte. Im Folgenden wird auf relevante Veröffentlichungen von Arbeiten zum Polygenerationsansatz eingegangen, die sich mit der parallelen energetischen und stofflichen Nutzung beschäftigen.

2.7.1 Prozessmodellierung von Polygeneration

Die möglichen Konzepte zur Gestaltung einer Polygenerationsanlage sind sehr vielfältig. So haben Buttler et al. [94] ein Ansatz untersucht, bei dem Steinkohle mittels Flugstromvergasung zu Synthesegas umgesetzt und bedarfsgerecht in Strom oder SNG umgewandelt wird. Bei hoher Stromnachfrage kann gespeichertes SNG über den GuD-Prozess in zusätzliche elektrische Energie umgewandelt werden. Bei einem Überangebot von Strom kann durch die Elektrolyse zusätzlicher Wasserstoff erzeugt und in den Syntheseprozess eingespeist werden, um die Effizienz der Synthese zu steigern. Außerdem kann der von der Luftzerlegungsanlage produzierte Sauerstoff gespeichert werden, um bei Nachfragespitzen die elektrische Leistung der Anlage kurzzeitig zu erhöhen. Der maximale Gesamtwirkungsgrad bei der Nutzung von SNG als Speichermedium und Rückverströmung über den GuD-Prozess wird von Buttler et al. mit 40,1 % angegeben [94].

Ein zu Buttler et al. vergleichbares Konzept haben Meermann et al. [55, 95] untersucht. Der wesentliche Unterschied zum Polygenerationsansatz von Buttler et al. besteht im bereiteren Spektrum der Einsatzstoffe und Produkte. Als Einsatzstoffe wurden Biomasse, Kohle, Schweröl sowie Erdgas untersucht. Als mögliche Produkte wurden Strom, Methanol, Harnstoff und Fischer-Tropsch-Produkte eruiert. Dafür verzichtet dieser Ansatz auf die Einkopplung von Überschussstrom mittels Elektrolyse und sieht auch keine Rückverstromung der produzierten Chemikalien vor. Der ermittelte elektrische Wirkungsgrad liegt, je nach Einsatzstoff, zwischen 38 % und 40 %. Meermann et al. haben zudem ihren Polygenerationsansatz ökonomische untersucht. Sie stellen fest, dass Einsatzstoffflexibilität weniger Zusatzkosten verursacht und schon bei geringen Preisschwankung der CO₂-Zertifikate sowie von Kohle und Biomasse sinnvoll ist. Dagegen ist die Produktion von FT-Produkten zur Weiterverarbeitung zu Diesel oder Benzin gegenüber konventionellen Produktionspfaden nicht rentabel. Auch die Herstellung von Harnstoff oder Methanol aus Synthesegas wird als unwirtschaftlich bewertet.

Des Weiteren wurde von Wolfersdorf et al. [96] das sogenannte Annex-Konzept vorgestellt. Es sieht vor, dass ein mit Kohlestaubfeuerung betriebenes Kohlekraftwerk um eine kleinere Flugstromvergasereinheit inklusive Gasaufbereitung und SNG- oder Methanolproduktion erweitert wird. Die Integration einer Elektrolyse, wie bei Buttler et al. [94], wurde ebenfalls als Option untersucht. Bei diesem Konzept kann bei Überschussproduktion von Strom die Vergaser- und Syntheseeinheit als Energiesenke für Dampf und Strom aus dem Kohlekraftwerk genutzt werden. Zusätzlich erlaubt die Zuschaltung einer Elektrolyse zur Wasserstoffproduktion, den Eigenbedarf des Kraftwerks weiter zu erhöhen. So kann die Mindestlast gegenüber einem autonomen Kohlekraftwerk von 50 % auf ca. 33% abgesenkt werden. Bei hohem Strombedarf dagegen wird die Leistung des Kohlekraftwerks durch die Zufuhr von Synthesegas in den Kessel um gut 50 % über die Nennlast erhöht. Bei sehr hohem Strombedarf können die erzeugten Produkte, Methanol oder Erdgas, in externen Anlagen wieder zur Verstromung eingesetzt werden.

Die Lastgradienten und deren Einfluss auf die einzelnen Prozessschritte einer IGCC-Anlage wurden bisher ausschließlich von Todd et al. [54] untersucht und insbesondere die Gasreinigung mit den komplexen Absorptions-Desorptionssystemen als Flaschenhals identifiziert. Die Einschätzungen basieren dabei im Wesentlichen auf Expertenbefragungen sowie der begrenzten Betriebserfahrungen bei Lasttransienten. Experimentelle Untersuchungen zur Lastwechselfähigkeit sind in der Literatur bisher nicht zu finden.

Die existierenden Studien konzentrieren sich auf die technische Bewertung der Konzepte sowie die Ökonomie von vordefinierten Betriebspunkten. Insbesondere die Fragestellung, wann welcher Betriebsmodus in einer flexiblen Anlage ökonomisch sinnvoll ist und welche technischen Herausforderungen sich für die Vergasung und Gasreinigung ergeben, standen bisher nicht im Fokus.

2.7.2 Pilotanlagen zur stofflichen Nutzung fester Einsatzstoffe

Entsprechend der langen Entwicklungszeit von Vergasungstechnologien existieren eine Vielzahl von Versuchsanlagen im Labor- und Pilotmaßstab zur Vergasung fester Einsatzstoffe. An dieser Stelle werden drei wichtige Anlagen vorgestellt, die neben Kohle auch für die Verwendung alternativer Einsatzstoffe ausgelegt wurden und auch zur Untersuchung der notwendigen Vorbehandlungs- oder Gasaufbereitungsschritte dienen.

Am ECN in den Niederlanden wurde bereits 2003 eine integrierte Testanlage zur Untersuchung von Biomassevergasung in Betrieb genommen [97]. Als Vergaser kommt einem 500 kW_{th} Wirbelschichtvergasers zum Einsatz, welcher bereits mit Holz, Stroh, Ersatzbrennstoffen,

Klärschlamm und Dung betrieben wurde. Nachgeschaltet ist ein dreistufiger, luftgekühlter Gaskühler, welcher zur Untersuchung von Korrosions- und Erosionsverhalten genutzt wird. Im nächsten Prozessschritt erfolgt die Heißgasfiltrierung mit Sintermetall-Filterkerzen oder alternativ mittels Zyklon. Es wurden Anlagen zur Teerabscheidung errichtet, sowohl ein wasserbasiertes Verfahren als auch eine Pilotanlage für den in Kapitel 2.3.1 beschriebenen OLGA-Prozess. Nach einer Waschkolonne mit Wasser zur Ammoniakabscheidung erfolgt die Druckerhöhung und die Bereitstellung des Synthesegases für Teststände, die das Synthesegas weiterverwerten. Hierzu gehören Gasmotoren, Gasturbinen, Brennstoffzellen, sowie Syntheseanlagen für FT-Produkte, SNG und Alkohole [97].

In Karlsruhe wird seit 2013 eine Pilotanlage zur Untersuchung des sogenannten bioliq-Prozesses betrieben. Der bioliq-Prozess sieht vor, dass Biomasse dezentral vorbehandelt und pyrolysiert wird. Das erzeugte Pyrolyseöl wird als bioSyncrude bezeichnet und zu einer zentralen Vergasungsanlage transportiert. Die zugehörige Pilotanlage besteht aus einem 5 MW_{th} Flugstromvergaser, der bei 80 bar betrieben wird. Nachgeschaltet ist eine Heißgasreinigung zur Untersuchung von Hochtemperaturreinigungsschritten, um die sensible Wärme des Gases möglichst zu erhalten und nur geringe Exergieverluste zu erleiden. Der Heißgasfilter arbeitet bei bis zu 800 °C. Die Entfernung der Spurengase HCl, H₂S und COS sowie der Alkalikomponenten erfolgt mit Festbetsorption bei 500 °C. Außerdem wird eine katalytische Konvertierungsstufe zum Abbau von Ammoniak, Cyanwasserstoff und Kohlenwasserstoffen verwendet. Nach einer konventionellen CO₂-Abscheidung und einer Wassergaskonvertierung wird das Synthesegas zu DME umgesetzt [43].

Das BioTfuel-Projekt verfolgt einen ähnlichen Ansatz wie der bioliq-Prozess. Auch hier wird Biomasse dezentral vorbehandelt, um dann in einem zentralen Flugstromvergaser Synthesegas für die Synthese von neuen Kohlenwasserstoffen zu erzeugen. Für die Demonstration des BioTfuel-Prozesses wurden alle Prozessschritte in Dunkirk, Frankreich aufgebaut. Die Inbetriebnahme wird zur Zeit durchgeführt. Die Vorbehandlung bei BioTfuel erfolgt durch Torrefizierung. Das eingesetzte Stroh wird dadurch leichter zu mahlen und der volumetrische Energiegehalt stark erhöht. Der 15 MW_{th} PRENFLO-Vergaser erzeugt das Synthesegas. In der nachgeschalteten Synthesegasaufbereitung werden 20 % bis 30 % des Synthesegases weiterverarbeitet. Hierfür existieren eine Wassergaskonvertierung und eine Sauergaswäsche. Um die hohen Reinheitsanforderungen des FT-Katalysators erfüllen zu können, kommt eine Chemiesorptionsanlage zum Einsatz. Letztlich wird ein kleiner Teilstrom des gereinigten Synthesegases für die FT-Synthese verwendet. Die FT-Produkte werden danach mittels Hydrocracking und Hydroisomerisierung zu Mitteldestillaten (Diesel und Kerosin) weiterverarbeitet [98].

Die vorgestellten Anlagen verdeutlichen, dass intensiv an der Verbesserung von bestehenden Technologien und zur Entwicklung neuer Technologie gearbeitet wird, um die Wettbewerbsfähigkeit von Prozessketten zur energetischen und stofflichen Nutzung fester Einsatzstoffe zu erhöhen. Das Thema der Lastflexibilität wird dabei bisher im Pilotmaßstab jedoch ausgeblendet.

3 Prozessmodellierung

Für die ökonomische, ökologische und thermodynamische Bewertung des vorgestellten Polygenerationskonzepts wurde ein Prozessmodell einer kommerziellen Anlage in ASPEN Plus V11 erstellt. Das Modell enthält die in Abbildung 19 dargestellten energieintensiven Prozessschritte. Hierzu gehören Brennstoffvorbehandlung in einer WTA-Trocknung, Vergasung des Brennstoffes im HTW-Vergaser inklusive Rohgaskühlung, Aufbereitung des Produktgases mittels Heißgasfilter, Rohgaswäsche, Wassergaskonvertierung und Sauergaswäsche, die Nutzung des Synthesegases durch Verstromung in einem Gas- und Dampfturbinenprozess oder die Methanolsynthese sowie die Bereitstellung von O_2 mittels einer Luftzerlegungsanlage. Außerdem erfolgte die Wärmeintegration der einzelnen Prozessschritte mittels Exergiebilanzen, wie in einer im Rahmen dieser Promotion entstandenen Veröffentlichung dargestellt [99].

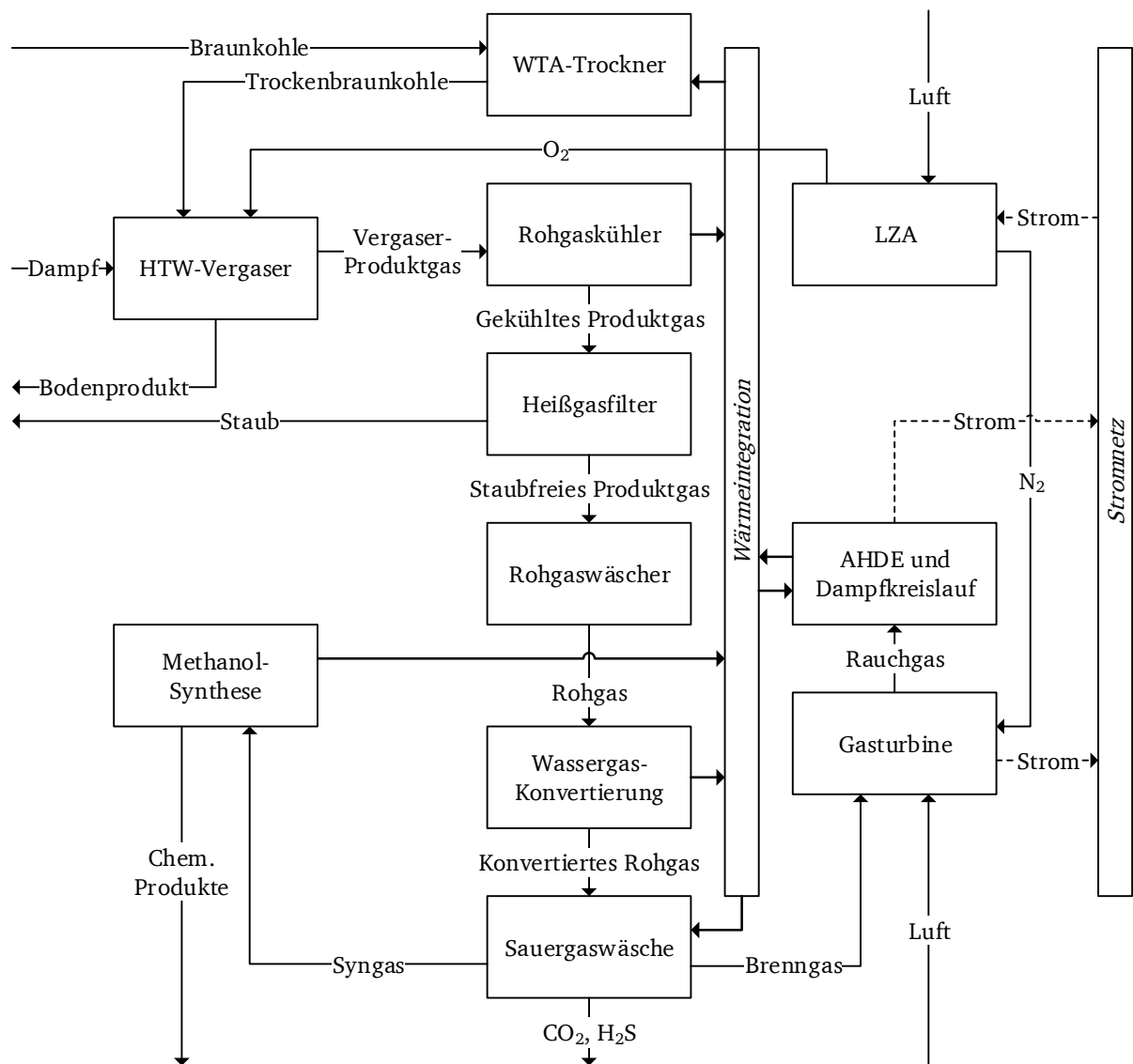


Abbildung 19 Überblick über das Prozessmodell

Die Modellierungsannahmen wurden, soweit zutreffend, den *European best practice guidelines for assessment of CO₂ capture technologies* [100] entnommen. Es wurden möglichst vorhandene, validierte oder verifizierte Modelle verwendet. Andernfalls wurden eigene Modelle erstellt, die mit Angaben aus der Literatur verifiziert wurden. Die Modelle wurden zudem einzeln auf verschiedene Einflussparameter untersucht, um eine ausreichende Robustheit für eine spätere Parametervariation sicherzustellen. Die Modelle wurden letztlich in ein integriertes Gesamtmodell überführt, welches als Grundlage für die technoökonomische Bewertung in Kapitel 4 dient.

Ziel des Prozessmodells ist es, folgende Betriebspunkte der Polygenerationsanlage simulieren zu können:

- Produktion von Methanol aus Synthesegas mit einem H₂:CO-Verhältnis von ca. 2 (Synthesebetriebspunkt)
- Produktion von Strom aus Synthesegas mit einem H₂:CO-Verhältnis von ca. 2 (CO₂-Abscheidung wie im Synthesebetriebspunkt)
- Produktion von Strom aus Synthesegas mit einem möglichst großen H₂:CO-Verhältnis (maximale CO₂-Abscheidung)
- Produktion von Strom aus unkonvertiertem Synthesegas (keine CO₂-Abscheidung)

3.1 Brennstoffvorbehandlung

Im Modell wird die Brennstoffvorbehandlung einer rheinischen Braunkohle mittels einer WTA-Trocknung (vgl. Kapitel 2.2) betrachtet. Die Proximat- und Ultimatanalyse der betrachteten Kohle sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Der Heizwert der untersuchten Kohle bezogen auf die Trockenmasse beträgt 20,85 MJ/kg. Der WTA-Prozess senkt die Restfeuchte der Kohle auf ein für den Vergaser geeigneten Wert von ca. 15 Massen-%.

Tabelle 5 Zusammensetzung der betrachteten rheinischen Rohbraunkohle

Proximat-Analyse [Massen-%]				Ultimat-Analyse (trocken und aschefrei) [Massen-%]				
Wasser	Asche	Flüchtige	Fester Kohlenstoff	C	H	O	N	S
54,0	9,3	20,1	16,6	70,1	4,84	23,12	0,75	1,19

Die Modellierung basiert auf den experimentellen Ergebnissen von Buschsieweke [35]. In seiner Arbeit hat der Autor für rheinische Braunkohle den in Gleichung (30) dargestellten Zusammenhang von Restfeuchte und Temperatur der Kohle in Abhängigkeit von der

Sättigungstemperatur bei Betriebsdruck ermittelt. Der entsprechende Zusammenhang ist in Abbildung 20 grafisch dargestellt.

$$X_{Kohle} = (T - T_s(p))^{0,75} - 0,02 \quad (30)$$

Im Prozessmodell werden Prozessdampfparameter inklusive des Massenstroms sowie Zusammensetzung und Massenstrom der Rohkohle vorgegeben. Unter Annahme einer Grädigkeit von 20 K zwischen Prozessdampfkondensat und der Rohkohle sowie einem Betriebsdrucks des Trockners von 1,1 bar wird die Energiebilanz für die Kondensation des Prozessdampfes sowie die Erwärmung und Trocknung der Kohle in Abhängigkeit der Restfeuchte nach Gleichung (30) gelöst. In Abbildung 20 rechts ist für eine veränderliche Heizdampfmenge für die WTA-Trocknung der Einfluss auf die Wirbelschichttemperatur und die resultierende Restfeuchte exemplarisch für 180 °C Sattdampf dargestellt. Als Referenzpunkt von 100% Dampfstrom wurde der Betriebspunkt gewählt, bei dem die Restfeuchte 15,3 % beträgt.

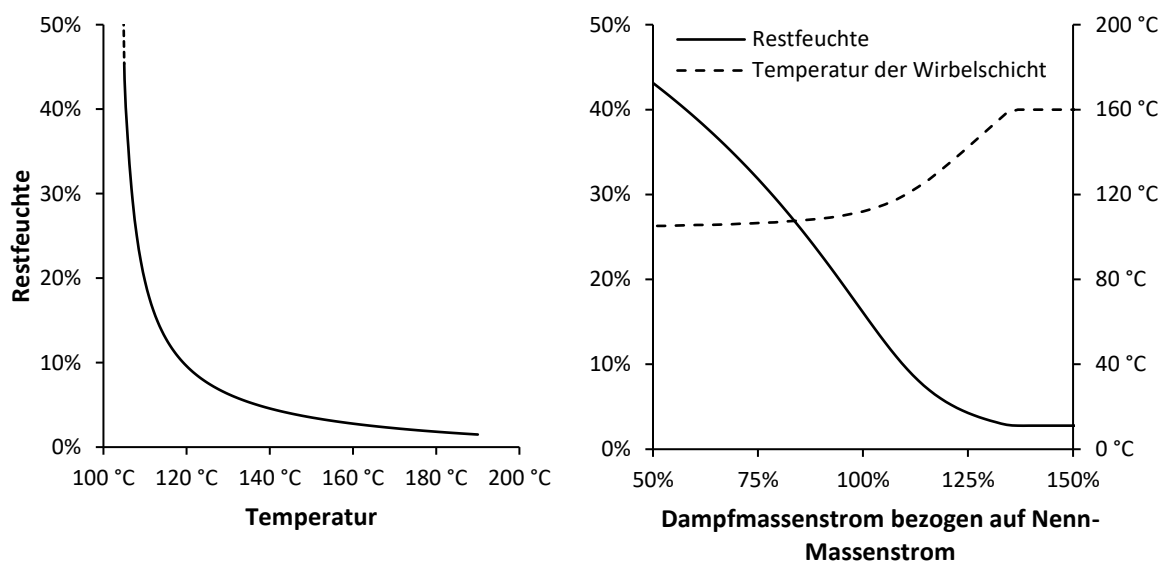


Abbildung 20 Einfluss von Temperatur (links) bzw. Heizdampfmenge (rechts) auf die Restfeuchte der Kohle im WTA-Trockner

Es lässt sich gut erkennen, dass die Trocknung über weite Bereiche nahezu linear mit der eingetragenen Wärmemenge korreliert, da hier im Wesentlichen die Verdampfungswärme für die Brennstofffeuchte aufgebracht werden muss. Die Bindungsenthalpie des Wassers in der Kohle beträgt selbst bei hohen Trocknungsgraden weniger als 3 % der Verdampfungsenthalpie [35] und hat daher wenig Einfluss auf den Wärmebedarf des Trockners. Bei Verwendung von Dampfströmen von mehr als 10 % oberhalb des Referenzpunktes flacht die Kurve der Restfeuchte langsam ab, da nun ein wesentlicher Teil der zusätzlichen Wärme zum weiteren

Aufheizen der Wirbelschicht benötigt wird. Ab ca. 130 % Dampfstrom kommt es zu keiner weiteren Trocknung, da im Modell nun der Dampf nicht mehr vollständig kondensiert und folglich die Wirbelschicht bei einer vorgegebenen Grädigkeit von 20 K nicht mehr wärmer wird. Für eine weitere Verbesserung müsste höherwertiger Dampf zur Trocknung eingesetzt werden.

Der Brüden aus dem WTA-Trockner hat aufgrund des Drucks von 1,1 bara eine geringe Arbeitsfähigkeit und ist aufgrund der Verunreinigung technisch nicht gut nutzbar. Grundsätzlich wäre jedoch die Wärmeintegration des Brüdens in die Reboiler der Sauer gaswäsche denkbar.

3.2 HTW-Vergaser und Rohgaskühler

Die Modellierung des HTW-Vergasers erfolgt mittels eines Zweizonenmodells, bestehend aus Bettzone und Nachvergasungszone. Jede der Zonen wird dabei als Gibbsreaktor mit vorgegebener Temperatur modelliert. Da beim HTW-Vergaser die Temperaturen sowohl in der Bettzone als auch in der Nachvergasungszone unterhalb des Ascheerweichungspunkt und üblicherweise nicht höher als 950 °C liegen, ist die Annahme eines Gibbsreaktors eine starke Vereinfachung. Die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen aus der Pyrolyse der Kohle, insbesondere Methan, mittels Dampfreformierung (Gl. (31)) oder partieller Oxidation mit O₂ (Gl. (32)) sowie die in einem Gleichgewichtsreaktor berechnete vollständige Konversion des festen Kohlenstoffs werden in realen Anlagen nicht auftreten. Daher werden sowohl die Kohlenstoffkonversion als auch die Methanbildung im Modell extern vorgegeben und das Gleichgewicht der restlichen Komponenten unter dieser Vorgabe berechnet.



Die anderen Hauptprodukte der Vergasungsreaktion, CO, H₂, CO₂ und Dampf, treten in einem HTW-Vergaser nahe ihres chemischen Gleichgewichts auf. Um das zu bestätigen, wurde ein Versuchspunkt aus der HTW-Pilotanlage mittels des 2-Zonen-Modells nachgerechnet. Der Versuch ist in Kapitel 5.1.3 als Punkt zur H₂O-Vergasung von WTA-Kohle beschrieben. Es handelt sich um einen Versuchspunkt, bei dem getrocknete Wirbelschichtbraunkohle mit Dampf und CO₂ vergast wurde. Druck- und Temperaturprofil sind in Abbildung 21 dargestellt. Die Betttemperatur in diesem Versuchspunkt liegt bei ca. 740 °C. Die Temperatur der Nachvergasungszone ab einer Höhe von ca. 2 m oberhalb der Basisfluidisierung beträgt zwischen 820 °C und 860 °C. Die Temperatur 3 m oberhalb der Basisfluidisierung ist aufgrund von Anbackungen deutlich niedriger und stellt nicht die tatsächlichen Bedingungen im Reaktor

dar. Richtung Reaktorkopf und Übergang zum Zyklon sinkt die Temperatur wieder auf ca. 785 °C.

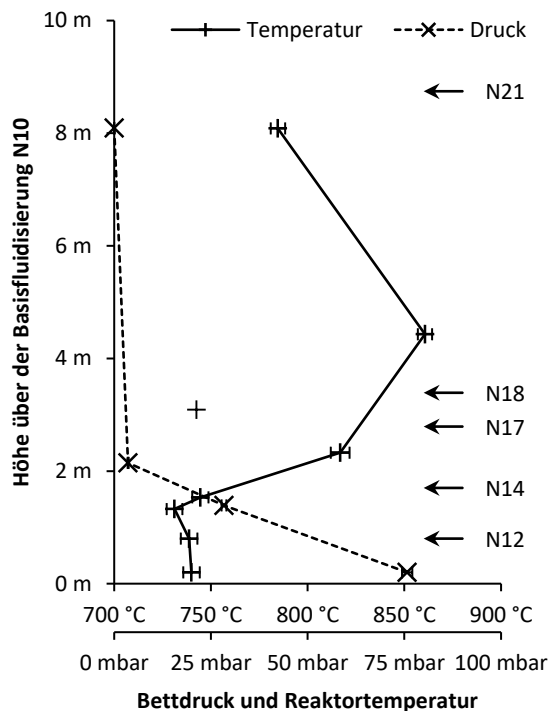


Abbildung 21 Druck- und Temperaturprofil für den ausgewerteten Versuchspunkt der HTW-Pilotanlage

Für die Berechnung mittels des Zweizonenmodells wurde zunächst angenommen, dass Bett und NVZ eine Temperatur von 740 °C bzw. 840 °C haben. Außerdem wurden die im Pilotversuch ermittelten Werte für Kohle-, CO₂-, H₂O- und O₂-Eintrag die Methankonzentration sowie die Kohlenstoffkonversion entsprechend Tabelle 6 übernommen. Die Ergebnisse für die Zusammensetzung des Synthesegases sind ebenfalls in Tabelle 6 zusammengefasst. Bei den Ergebnissen aus den Pilotversuchen wird hierbei zwischen „gemessen“ und „normiert“ unterschieden. Die normierte Gaszusammensetzung ist dabei so berechnet, dass die Summe aller Komponenten eine Konzentration von 100% ergibt. Die Ergebnisse aus dem ASPEN-Modell zeigen eine akzeptable Übereinstimmung mit den im Versuch ermittelten Werten. Größere Abweichungen, außerhalb des Unsicherheitsbands der Messungen, gibt es bei Dampf- und Wasserstoffgehalt.

Um zu prüfen, ob die Abweichungen in einer falschen Modellannahme oder den Messunsicherheiten aus den Pilotversuchen begründet sind, wurde ein zweites ASPEN-Modell erstellt. In diesem Modell werden durch ASPEN die Eingangsgrößen im Rahmen ihrer Unsicherheitsintervalle variiert, um die berechnete Gaszusammensetzung auf die gemessene Gaszusammensetzung hin zu optimieren. Die Zielfunktion der Optimierung ist in Gleichung (33) dargestellt und besteht aus der Summe der Fehlerquadrate für alle Gaskomponenten,

gewichtet mit ihrer Messunsicherheit. Die Ergebnisse aus diesem Modell sind ebenfalls in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Optimierung führte zu geringen Anpassungen bei den Eingangsmassenströmen sowie der Kohlenstoffkonversion. Eine große Änderung erfolgte bei der Temperatur der NVZ, welche auf 794 °C reduziert wurde. Im Ergebnis zeigen die berechneten Gaskonzentrationen eine sehr gute Übereinstimmung mit den normierten Messwerten aus der Versuchskampagne. Die Absenkung der Temperatur in der NVZ ist auch nachvollziehbar, da der Reaktor im oberen Bereich kühler ist und sich die Gaszusammensetzung bei ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit dem veränderten Gleichgewicht anpasst. Nach dem Reaktorkopf wird das Gas im Rohgaskühler in kurzer Zeit weiter abgekühlt, wodurch keine Veränderung der Gaszusammensetzung mehr stattfinden kann.

Tabelle 6 Vergleich von Pilotversuch und Ergebnissen des Prozessmodells für den HTW-Vergaser

	Pilotversuch	ASPEN-Modell	ASPEN-Modell (optimiert)
Randbedingungen			
Betttemperatur	~740 °C	740 °C	740 °C
Temperatur NVZ	820 °C bis 860 °C	840 °C	794 °C
Kohle-Eintrag	94,4 ± 1,3 kg/h	94,4 kg/h	94,8 kg/h
CO ₂ -Eintrag	33,7 ± 4,0 kg/h	33,7 kg/h	34,4 kg/h
H ₂ O-Eintrag	49,1 ± 3,7 kg/h	49,1 kg/h	47,8 kg/h
O ₂ -Eintrag	59,3 ± 0,7 kg/h	59,3 kg/h	59,1 kg/h
Ergebnisse	<i>gemessen</i> <i>normiert</i>		
H ₂ O	28,3 ± 0,5 % 27,6 %	29,4 %	27,6 %
CO	20,7 ± 0,9 % 20,2 %	20,4 %	20,3 %
CO ₂	28,9 ± 2,2 % 28,1 %	26,8 %	27,6 %
CH ₄	1,5 ± 0,4 % 1,5 %	1,5 %	1,5 %
H ₂	23,3 ± 1,3 % 22,7 %	21,4 %	22,7 %
Kohlenstoffkonversion	95,6 ± 8,5 %	95,6 %	96,1 %
Gesamt-Synthesegas	216,5 ± 15,4 kg/h	218,5 kg/h	218,2 kg/h

$$f(\bar{x}) = \sum_{i \in \{CO; CO_2; H_2O; H_2\}} \left(\frac{p_{i,mess} - p_{i,ASPEN}}{u_{p_{i,mess}}} \right)^2 \quad (33)$$

Neben der Validierung des vorgestellten Zweizonenmodells wurde auch eine Sensitivitätsanalyse für die Temperatur der NVZ sowie die Kohlenstoffkonversion durchgeführt. Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse für die NVZ-Temperatur sind in Abbildung 22 zu sehen.

Über den Temperaturbereich von 700 °C bis 1000 °C sind die im Versuchspunkt ermittelten Messwerte inklusive der Messunsicherheit sowie die für jede Temperatur berechneten Werte der Dampf- und Wasserstoffkonzentration dargestellt. Die Konzentration der beiden Gaskomponenten ändert sich dabei um ca. 2 %-Punkte je 100 °C. Es ist gut zu erkennen, dass die Simulation bei Werten zwischen 750 °C und 800 °C mit dem Experiment vergleichbare Ergebnisse liefert.

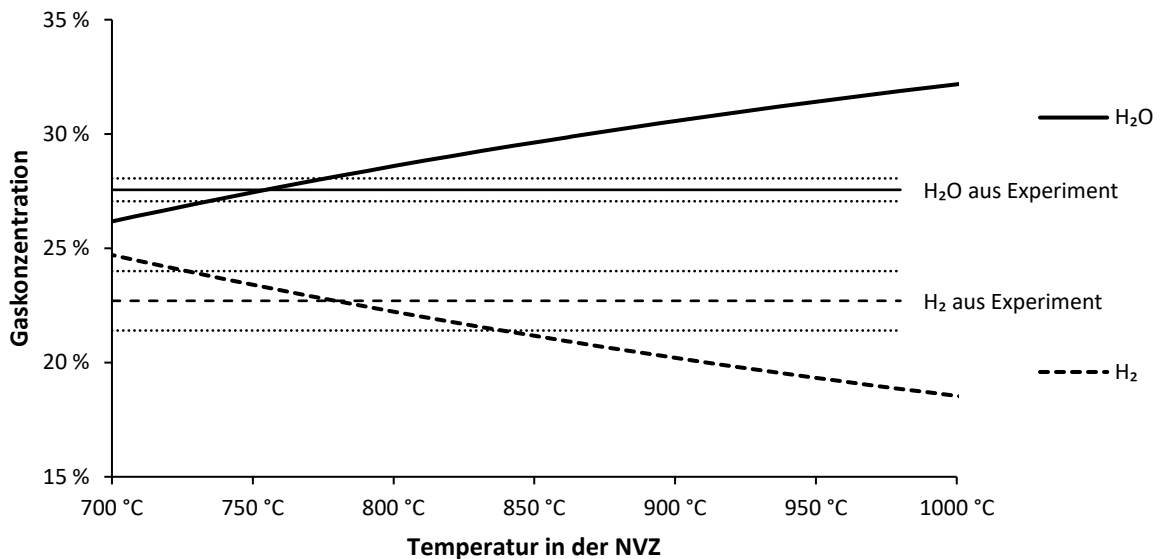


Abbildung 22 Sensitivität der Gaszusammensetzung auf die Temperatur der Nachvergasungszone; Ergebnisse des Experiments mit Standardabweichung zum Vergleich

In Abbildung 23 ist die Sensitivität der Gaszusammensetzung auf die angenommene Kohlenstoffkonversion bei einer NVZ-Temperatur von 795 °C abgetragen. Die gemessenen Konzentrationen inklusive der Messunsicherheiten für Dampf und Wasserstoff sind ebenfalls erfasst. Höhere Kohlenstoffkonversionen führen dabei zu steigendem Wasserstoff- und sinkenden Dampfanteil am Synthesegas mit einer Änderung von ca. 0,4 %-Punkten je Prozentpunkt Kohlenstoffkonversion.

Für die Modellierung des kommerziellen Vergasers wurde das gleiche Zweizonenmodell eingesetzt. Der Vergaserdruck wurde auf 30 bar festgesetzt. Die Temperaturen in der Bett- und Nachvergasungszone betragen 750 °C bzw. 900 °C. Die Temperatur der Nachvergasungszone wurde aufgrund des geringen Ascheerweichungspunkt der WTA-Kohle niedriger als der übliche Wert für HTW-Vergaser von 950 °C bis 1000 °C gewählt. Es wurde ein für kommerzielle, druckaufgeladene HTW-Vergaser üblicher Kohlenstoffumsetzungsgrad von 96 % sowie eine Methanmenge von 4 % im Synthesegas angenommen [10]. Dampf und CO₂ werden dem Reaktor bei 500 °C hinzugegeben und der O₂ wird bei 200 °C in den Reaktor gefahren. Die Mengen für die Gasströme wurden so gewählt, dass die Temperatur in der Nachvergasungszone

unter Annahme eines adiabaten Reaktors die gewünschten 900 °C erreicht und der Heizwertstrom des Synthesegases maximal ist. Bei dieser Optimierung wurde festgestellt, dass grundsätzlich nur Dampf als Vergasungsmittel eingesetzt werden sollte, da die Substitution mit CO₂ sowohl den Kaltgaswirkungsgrad des Reaktors als auch das H₂:CO-Verhältnis des Produktgases verschlechtern.

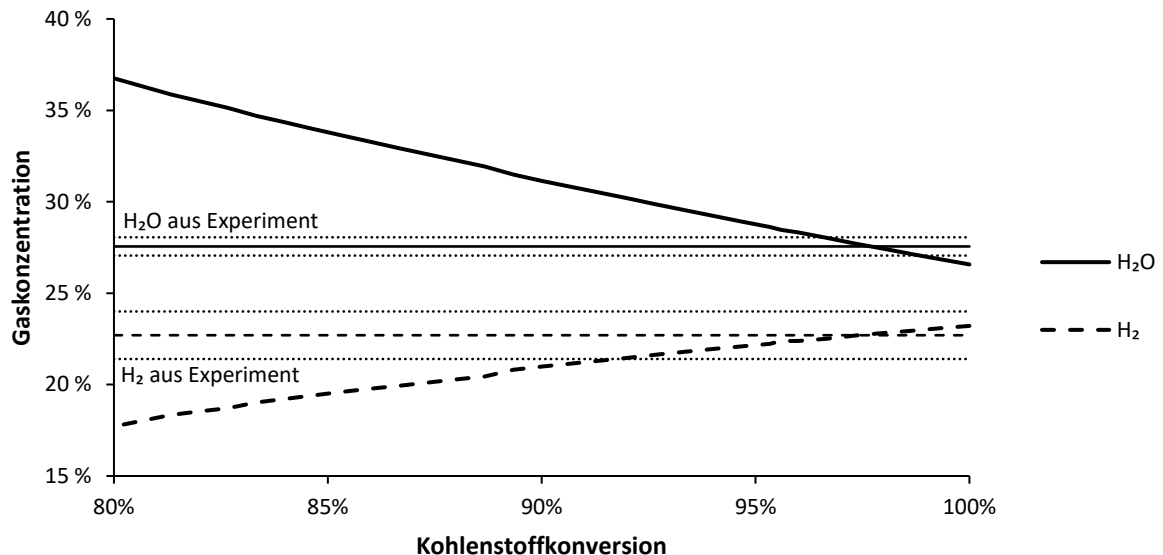


Abbildung 23 Sensitivität der Gaszusammensetzung auf den Grad der Kohlenstoffkonversion (Temperatur in der NVZ: 795 °C); Ergebnisse des Experiments mit Standardabweichung zum Vergleich

Die Randbedingungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Optimierung der Gasströme hat ergeben, dass die Verhältnisse von Dampf zu Kohle und O₂ zu Kohle 0,20 kg/kg bzw. 0,39 kg/kg betragen sollten. Unter diesen Randbedingungen ergibt sich ein Heizwert des produzierten Synthesegases von knapp 11 MJ/kg und ein Kaltgaswirkungsgrad von knapp 82 %, was nah an Werten aus der Literatur liegt [10]. Wenn nur die für die Synthese relevanten Gasbestandteile Wasserstoff und CO betrachtet werden, reduzieren sich Heizwert und Kaltgaswirkungsgrad auf ca. 8,6 MJ/kg bzw. 69 %. Die Differenz dieser Werte ergibt sich aus anderen brennbaren Bestandteilen im Produktgas, vor allem Methan. Bei Einsatz von Sattedampf statt überhitztem Dampf steigt der Sauerstoffbedarf des Reaktors an. Dadurch sinken Heizwert und Kaltgaswirkungsgrad des erzeugten Synthesegases leicht ab.

Der Rohgaskühler wird als einfacher Wärmeüberträger modelliert, der den heißen Synthesegasstrom nach dem HTW-Vergaser abkühlt. Die Austrittstemperatur wurde auf 265 °C festgelegt. Der erzeugte Dampf wird dem Dampfkraftprozess zur Verfügung gestellt.

Tabelle 7 Randbedingungen und Ergebnisse für das HTW-Prozessmodell

	Überhitzter Dampf	Sattdampf
Vergaserdruck	30 bar	30 bar
Temperatur im Bett	750 °C	750 °C
Temperatur in der NVZ	900 °C	900 °C
Kohlenstoffkonversion	96 %	96 %
Methangehalt	4 %	4 %
Heizwert der Kohle	17,32 MJ/kg	17,32 MJ/kg
Feuchte der Kohle	15,3 %	15,3 %
Verhältnis Dampf zu Kohle	0,20 kg/kg	0,20 kg/kg
Verhältnis Sauerstoff zu Kohle	0,39 kg/kg	0,40 kg/kg
Heizwert Synthesegas	10,90 MJ/kg	9,98 MJ/kg
Heizwert Synthesegas (nur H ₂ und CO)	8,56 MJ/kg	8,40 MJ/kg
Kaltgaswirkungsgrad	81,7 %	81,5 %
Kaltgaswirkungsgrad (nur H ₂ und CO)	69,3 %	68,6 %

3.3 Produktgasaufbereitung

Für die Produktgasaufbereitung wurden die Prozessschritte Partikelabscheidung mittels Filter und Rohgaswäsche, die Wassergaskonvertierung und die Sauergaswäsche modelliert. Der Fokus lag dabei auf der Wassergaskonvertierung und der Sauergaswäsche, da diese für die verschiedenen Produkte der Polygenerationsanlage in verschiedenen Betriebspunkten gefahren werden müssen. Die Partikelabscheidung wurde im Prozessmodell als ein Druckabfall über den Filter simuliert. Die Rohgaswäsche zur Abscheidung der restlichen Partikel, zum Auswaschen der wasserlöslichen Spurengase, wie HCl und NH₃, und zum Sättigen des Synthesegases ist als Kolonne mit zwei Gleichgewichtsstufen modelliert. In dieser Kolonne wird der Synthesegasstrom mit Dampf angereichert, bevor er in die Wassergaskonvertierung eintritt.

3.3.1 Wassergaskonvertierung

Im Modell wird zum Einstellen des korrekten H₂:CO-Verhältnisses eine saure Wassergaskonvertierung verwendet, da diese für die Behandlung von schwefelhaltigem Vergaserproduktgas grundsätzlich geeigneter ist (siehe Kapitel 2.3.2). Eine Hochtemperaturkonvertierung würde entweder ein sehr hohes Dampf-zu-CO-Verhältnis oder alternativ eine der Konvertierung vorgeschaltete, apparativ aufwendige Schwefelabsorption benötigen [10].

In ASPEN wurde eine dreistufige Konvertierung mit Wasserquench zur Zwischenkühlung in Anlehnung an das Design von Carbo et al. [52] implementiert. Dieses hat gegenüber einfacheren Konfigurationen einen geringeren Dampf- und Energiebedarf, wie in Kapitel 2.3.2 erläutert. Das Fließbild der Konvertierung ist in Abbildung 24 zu sehen.

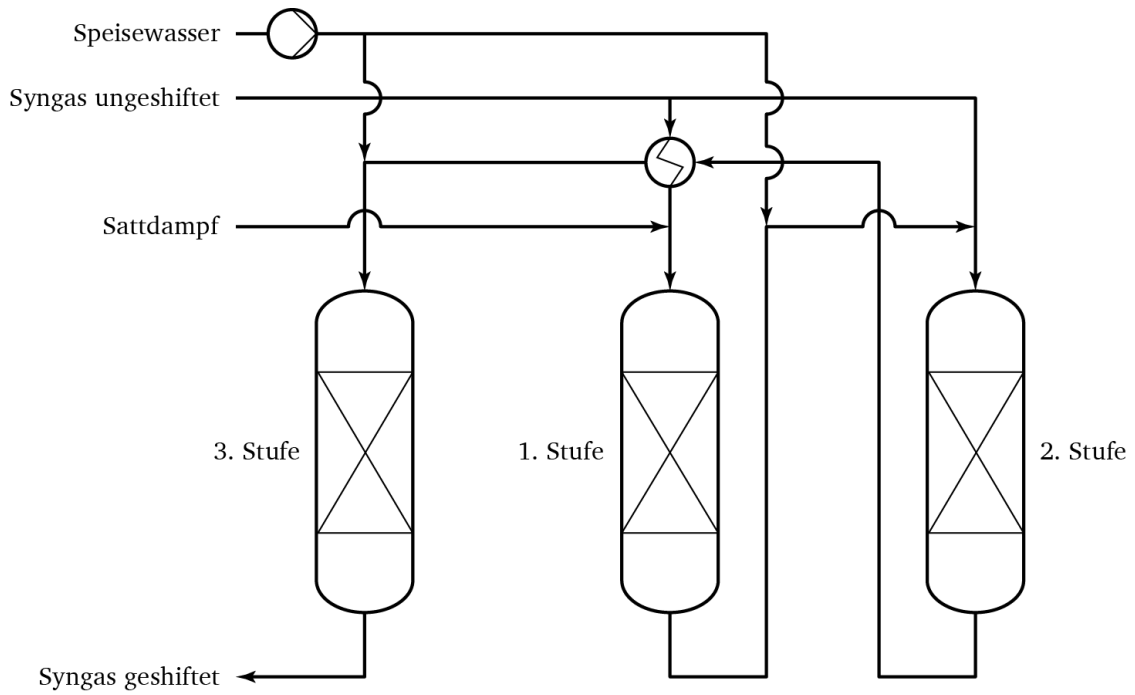


Abbildung 24 Fließbild für Wassergaskonvertierung

Das unkonvertierte Synthesegas aus der Rohgaswäsche wird bei diesem Prozess am Eingang der Wassergaskonvertierung in zwei Ströme aufgeteilt. Ein Strom wird über einen Vorwärmer mit dem konvertierten Synthesegas vorgewärmt, mit Sattdampf versetzt und in der ersten Konvertierungsstufe umgesetzt. Das heiße Synthesegas wird nach der ersten Stufe mit Speisewasser gequench und mit dem zweiten, bis dahin unkonvertierten Synthesegasstrom gemischt. Der Gesamtstrom wird in der zweiten Stufe konvertiert, über den Vorwärmer für den eintretenden Strom abgekühlt und ein zweites Mal gequench. In der dritten Stufe erfolgt ein letztes Mal die Konvertierungsreaktion. Die Reaktoren sind als Gleichgewichtsreaktoren für die Konvertierungsreaktion (Gl. (34)) modelliert. Die ersten beiden Reaktoren sind aufgrund der höheren Temperatur und damit höheren Reaktionsgeschwindigkeit als gleichgewichtslimitiert angenommen. Der letzte Reaktor wird aufgrund der geringeren Temperatur als kinetisch limitiert angenommen, indem das Gleichgewicht für eine um 10 K höhere Temperatur bestimmt wird. Für den Referenzfall wurden die Eintrittsbedingungen der Konvertierungsstufen bezüglich Temperatur und Verhältnis von Dampf zu CO entsprechend Martelli et al. [53] gewählt.



Die Einstellung des gewünschten $H_2:CO$ -Verhältnisses erfolgt nicht innerhalb der Wassergaskonvertierung, sondern durch einen geregelten Bypass für unkonvertiertes Synthesegas. Der Bypassstrom um die Konvertierung wird dabei so geregelt, dass ein stöchiometrisches Verhältnis (Gl. (35)) von 2,03 eingestellt wird [11].

$$SR = \frac{p_{H_2} - p_{CO_2}}{p_{CO} + p_{CO_2}} \quad (35)$$

Im Referenzmodell der Wassergaskonvertierung sind folgende Designspezifikationen implementiert:

- Die Leistung des Vorwärmers wird so gewählt, dass die gewünschte Eintrittstemperatur 250 °C an der ersten Konvertierungsstufe beträgt.
- Die zugeführte Sattdampfmenge wird so gewählt, dass das Verhältnis von Dampf zu CO 2,5 beträgt.
- Die Quenchwassermenge wird so gewählt, dass die Temperatur am Eintritt der zweiten und dritten Konvertierungsstufe 250 °C beträgt.
- Die Aufteilung des Synthesegases erfolgt so, dass am Eintritt der 2. Konvertierungsstufe das Verhältnis von Dampf zu CO 2,5 beträgt.

In Tabelle 8 sind die Zusammensetzung des Synthesegases vor und nach der Konvertierung sowie die Massen- und Energiebilanz zusammengefasst. Der Wasserstoffanteil im Gas erhöht sich bei der Konvertierung und der CO-Anteil geht auf ca. 1 % zurück. Die der Wassergaskonvertierung zugeführten Ströme setzen sich zu ungefähr 60 % aus dem unkonvertierten Synthesegas und ca. 40 % Dampf und Speisewasser zusammen. Das Verhältnis von Sattdampf zu Kesselspeisewasser als Quenchwasser beträgt ca. 3:2. Durch die erhöhte Feuchtigkeit und die exotherme Konvertierungsreaktion nimmt der Heizwert des Synthesegases bei der Konvertierung ab. Der Energiegehalt im Gas sinkt um ca. 8 %.

Das im Referenzfall definierte Verhältnis von Dampf zu CO in Höhe von 2,5 geht auf Martelli et al. [53] zurück. Dieses Verhältnis wurde gewählt, um in realen Anlagen die Verkokung von nickelbasierten Katalysatoren zu vermeiden. Die Veränderung des Verhältnisses von Dampf zu CO hat einen wesentlichen Einfluss auf die Zusammensetzung des konvertierten Gases.

Tabelle 8 Stoffbilanz über die Wassergaskonvertierung

	Unkonvertiertes Synthesegas	Konvertiertes Synthesegas	Dampf	Speisewasser
H ₂ [Vol.-%]	28,5%	39,3%		
H ₂ O [Vol.-%]	17,2%	28,3%	100 %	100 %
CO [Vol.-%]	38,8%	0,8%		
CO ₂ [Vol.-%]	12,1%	29,6%		
CH ₄ [Vol.-%]	1,8%	1,1%		
H ₂ S [Vol.-%]	0,3%	0,2%		
Ar [Vol.-%]	0,0%	0,0%		
N ₂ [Vol.-%]	0,6%	0,4%		
Aufteilung [mol/mol _{ges}]	59,6%	100,0%	23,8%	16,6%
Heizwert [MJ/kg]	9,42	5,60		
Heizwertstrom [MW/MW _{Rohgas}]	100,0%	92,1%		

In Abbildung 25 ist der Einfluss des Verhältnisses von Dampf zu CO am Eintritt der drei Konvertierungsreaktoren auf die Betriebsweise der Wassergaskonvertierung dargestellt.

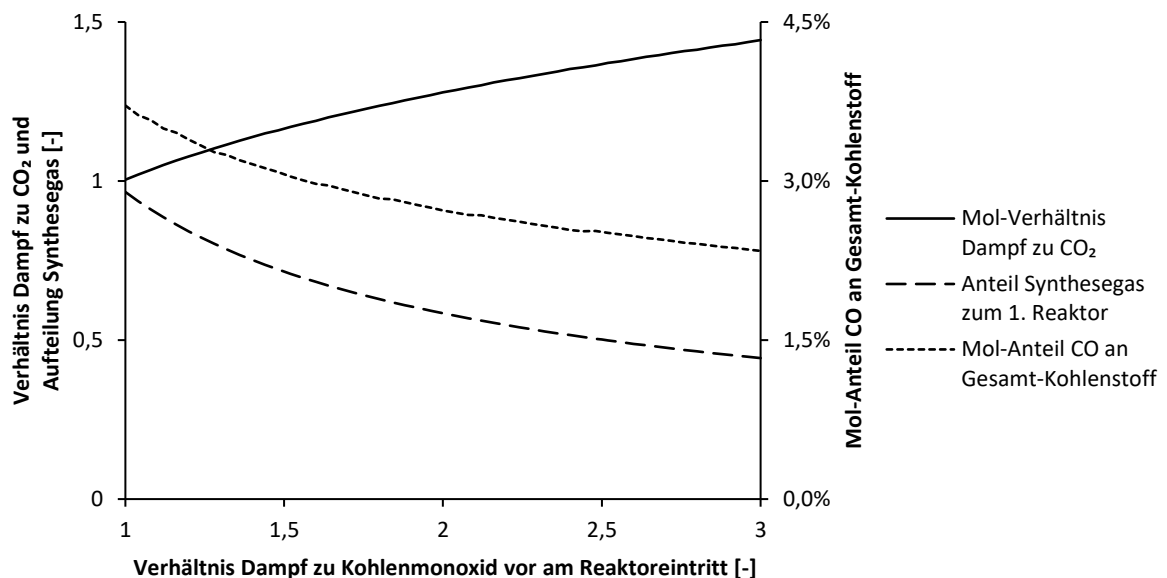


Abbildung 25 Einfluss des Verhältnisses von Dampf zu CO am Reaktoreintritt auf die Synthesegasqualität

Wenn die stöchiometrisch notwendige Menge an Dampf zur vollständigen Konvertierung des CO₂ in CO an jedem der drei Reaktoren zugegeben wird, führt die oben beschriebene Regelung dazu, dass der komplette Synthesegasstrom zum ersten Reaktor geleitet wird. Mit steigendem Dampf-zu-CO₂-Verhältnis vor den Reaktoren steigt auch der Anteil an Synthesegas, der direkt zum 2. Reaktor geführt wird. Dadurch steigt der komplette Dampfbedarf der Wassergaskonvertierung nicht im selben Maße, wie das Dampf-zu-CO₂-Verhältnis. Höhere Dampfanteile führen

zudem zu einem geringeren Rest-CO im konvertierten Synthesegas, welcher im betrachteten Bereich von 3,7 Mol-% auf 2,3 Mol-% sinkt.

3.3.2 Sauergaswäsche

Die Anforderungen an das gereinigte Synthesegas ergeben sich aus den Anforderungen der Methanolsynthese und sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Das Reingas muss nahezu H₂S-frei sein. Ein Restgehalt an CO₂ von ca. 3% ist wünschenswert, da dies die Methanolsynthese begünstigt. Der CO₂-Strom soll die Bedingungen für Verpressung von CO₂ erfüllen. Das separierte H₂S soll in einer Claus-Einheit zu elementarem Schwefel oxidiert werden können. Es wird daher auf ca. 30% angereichert.

Tabelle 9 Anforderungen an Gaszusammensetzungen aus der Sauergaswäsche

	Reingas [11]	CO ₂ zur Verpressung [100]	H ₂ S zur Claus-Einheit [11]
CO ₂	Ca. 3 %	> 90 %	
CO		< 0,2 %	
H ₂ S	< 0,1 ppm	< 200 ppm	ca. 30 %
COS		< 50 ppm	
Nicht-kondensierbare Gase		< 4 %	

Für die Sauergaswäsche wurde eine Rectisolwäsche mit selektiver Abscheidung von H₂S und CO₂ gewählt. Das Fließbild ist an den Referenzfall in der Arbeit von Gatti et al. [101] inklusive zweistufiger Regeneration angelehnt und in Abbildung 26 zu sehen. Der Prozess besteht aus einer Absorption von H₂S und CO₂ bei 27 bar, einem zweistufigen Recycle, zwei CO₂-Desorptionskolonnen sowie einer Desorptionskolonne für das H₂S-reiche Gas für den Claus-Prozess.

Am Fuß des Absorbers wird das zu reinigende Synthesegas aufgegeben. Am Kopf erfolgt die Aufgabe von auf -60 °C gekühltem Methanol als Lösungsmittel. Im oberen Teil der Absorberkolonne wird die CO₂-Absorption mit acht idealen Trennstufen simuliert. Nach der vierten Stufe erfolgt eine Zwischenkühlung des Lösungsmittels. Nach 8 Trennstufen verlassen zwei Drittel des mit CO₂ beladenen Lösungsmittels die Kolonne und werden sukzessive über zwei Flash-Reaktoren auf 8 bar und dann 4 bar entspannt, um CO und H₂ zu rezyklieren. Die Verdichtung erfolgt über eine zweistufige Kompression mit Zwischenkühlung. Das gekühlte Gas wird schließlich im unteren Viertel des CO₂-Abschnitts wieder in die Absorberkolonne eingespeist. Der verbleibende Teil des mit CO₂ beladenen Methanols wird in den unteren Teil der Absorberkolonne geführt, wo die H₂S-Absorption stattfindet. Der H₂S-Teil ist mit 10

Gleichgewichtsstufen modelliert. Das beladene Methanol wird über einen Flash-Reaktor auf 10 bar entspannt und das freigesetzte Gas komprimiert, gekühlt und dann zum Kolonnenfuß rezykliert.

Die Regeneration des beladenen Methanols erfolgt auf zwei Druckstufen in drei Schritten. Im ersten Schritt erfolgt die Desorption von ca. 90 % des CO₂ in einer Stripperkolonne auf 4 bar. Das H₂S-reiche Methanol wird am Fuß zugegeben und im Reboiler aufgeheizt. Die Kondensation des Methanols und die Rückhaltung von H₂S am Kopf der Kolonne erfolgt durch die Aufgabe von ca. 75 % des kalten, beladenen Methanols aus der CO₂-Absorption. Im nächsten Schritt findet die Desorption des restlichen CO₂ bei 1 bar in einer Stripperkolonne mit ähnlichem Aufbau statt. Auch hier erfolgt die Wärmezufuhr am Fuß mittels Reboiler und die Kondensation durch Aufgabe von CO₂-reichem, H₂S-armem Methanol aus der CO₂-Absorption. Im letzten Schritt wird das H₂S aus dem Methanol desorbiert. Das Methanol wird hierzu im unteren Drittel der mit Reboiler und Kopfkondensator ausgeführten Kolonne aufgegeben. Am Kopf der Kolonne kann ein H₂S-reicher Strom abgezogen werden. Am Fuß der Kolonne wird das regenerierte Methanol abgeführt. Über einen Wärmetauscher wärmt es das CO₂- und H₂S-reiche Methanol aus der Absorptionskolonne für die Regeneration vor bevor es in einem zweiten Wärmetauscher mittels Kältemittel auf -60 °C heruntergekühlt wird.

Das bei 1 bar desorbierte CO₂ wird auf 4 bar verdichtet, mit dem CO₂ aus der Hochdruck-Desorption zusammengeführt und zur CO₂-Kompression geleitet. Die modellierte CO₂-Kompression ist in Abbildung 27 dargestellt und orientiert sich an den *European best practice guidelines for assessment of CO₂ capture technologies* [100]. Das CO₂ wird über eine zweistufige Kompression mit Zwischenkühlung und Kondensatabscheidung auf 80 bar gebracht. Nach einer weiteren Kühlung werden die nicht-kondensierbaren Gasbestandteile aus dem überkritischen CO₂ abgeschieden und es erfolgt eine Druckerhöhung des CO₂ mittels einer Pumpe auf 150 bar.

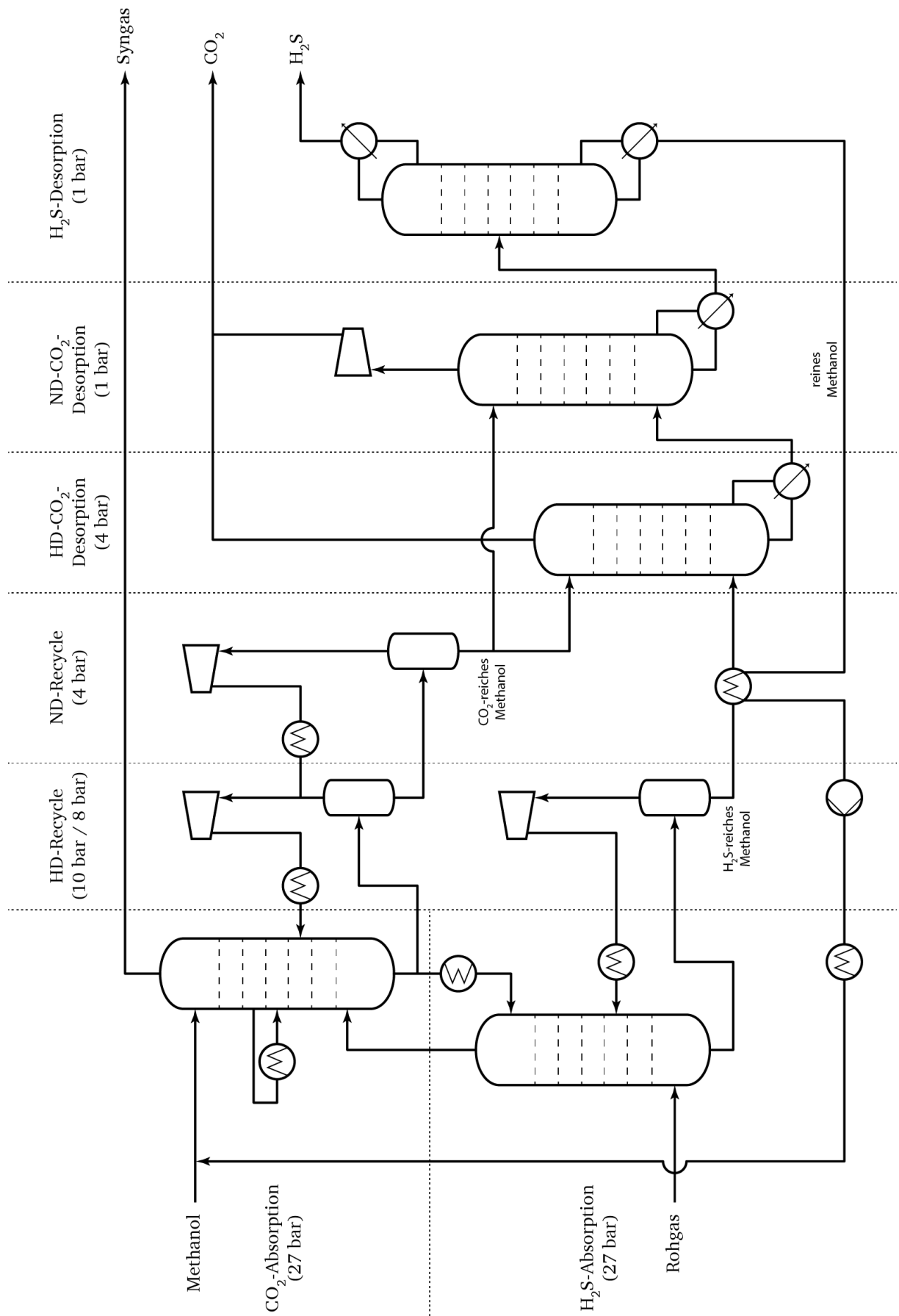


Abbildung 26 Fließbild für das Rectisol-Modell

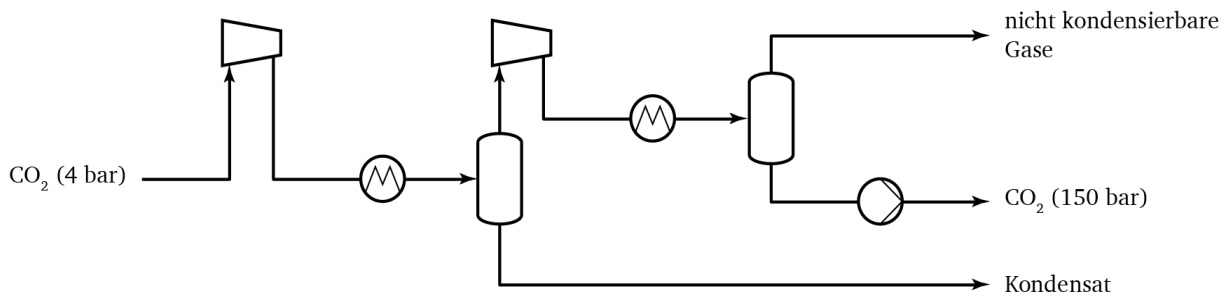


Abbildung 27 Fließbild für die CO₂-Kompression

Im Modell für die Sauergaswäsche inklusive der CO₂-Kompression wurden Sattedampf (70 °C), Kühlwasser (15 °C) sowie Kältemittel aus einem zweistufigen Kältekreislauf bei -25 °C und -65 °C verwendet. Der Sattedampf dient als Heizdampf für die Reboiler. Das Kältemittel bei -65 °C wird ausschließlich zur Kühlung des Methanols verwendet. Das -25 °C kalte Kältemittel wird zur Kühlung des eintretenden Rohgases und zur Kühlung der in die Absorberkolonne rezyklierten Gasströme genutzt.

Im Modell sind folgende Design-Spezifikationen zur Erreichung der gewünschten Produktzusammensetzungen implementiert:

- Die Methanolmenge, die dem Absorber zugeführt wird, wird so angepasst, dass das Reingas 3 Vol.-% CO₂ enthält.
- Die Reboilerleistung des Hochdruck-CO₂-Desorbers wird so geregelt, dass 90 mol-% des CO₂ im zugeführten Methanol desorbiert werden.
- Die Reboilerleistung des Niederdruck-CO₂-Desorbers wird so variiert, dass das im Methanol verbleibende Sauergas aus 65 % CO₂ und 35 % Schwefelverbindungen (H₂S und COS) besteht.
- Im H₂S-Desorber werden Reboiler- und Kondensatorleistung variiert, um den Schwefelgehalt im frischen Methanol auf 2 ppm sowie den Methanolverlust in Richtung Claus-Einheit auf unter 0,5 mol-% zu begrenzen.

Die Kompressoren und Verdichter in der Sauergaswäsche wurden mit einem isentropen Wirkungsgrad von 85 % modelliert. Die Verdichter in der CO₂-Kompression haben einen polytropen Wirkungsgrad von 85 % für die erste und 75 % für die zweite Kompressionsstufe. Die Pumpe für das überkritische CO₂ wurde ebenfalls mit einem Wirkungsgrad von 75 % modelliert. Der mechanische Wirkungsgrad aller Antriebe wurde auf 95 % festgelegt.

Für den Referenzfall des Modells sind in Tabelle 10 die wichtigsten Daten der Ein- und Ausgangsströme zusammengefasst. Die in Tabelle 9 geforderten Randbedingungen werden eingehalten. Der Heizwert des Reingases liegt aufgrund der Absorption des inerten CO₂ mit

22,84 MJ/kg deutlich höher als vor der Sauergaswäsche. Dabei wird die chemische Energie im Reingas gegenüber dem zugeführten Rohgas um ca. 1,5 % reduziert. Die verlorene chemische Energie findet sich zu zwei Dritteln im H₂S-Strom zur Claus-Einheit wieder. Das letzte Drittel ist das mit-absorbierte Methan, welches in Richtung CO₂-Kompression gefördert wird.

Tabelle 10 Stoffbilanz des Rectisol-Modells

	Rohgas	Reingas	CO ₂ zur Verpressung	H ₂ S zur Claus-Einheit
H₂ [Vol.-%]	43,7 %	61,6 %	0,0 %	0,0 %
CO [Vol.-%]	19,9 %	28,0 %	0,3 %	0,0 %
CO₂ [Vol.-%]	30,8 %	3,1 %	99,4 %	65,0 %
CH₄ [Vol.-%]	4,0 %	5,5 %	0,3 %	0,0 %
H₂S [Vol.-%]	3300 ppm	0,06 ppm	101 ppm	32,6 %
COS [Vol.-%]	240 ppm	< 1 ppb	19 ppb	2,4 %
Ar [Vol.-%]	0,7 %	1,0 %	0,0 %	0,0 %
N₂ [Vol.-%]	0,5 %	0,7 %	0,0 %	0,0 %
Aufteilung [mol/mol _{ges}]	100 %	70,9 %	28,1 %	1,0 %
Heizwert [MJ/kg]	9,24	22,84	0,08	5,14
Heizwertstrom [MW/MW _{Rohgas}]	100 %	98,5 %	0,5 %	1,0 %

Das Fließbild wurde exergetisch bewertet und als Führungsgröße dabei der Exergiebedarf je Kilogramm abgeschiedenen CO₂ verwendet. Der Exergiebedarf setzt sich aus dem Strombedarf für Verdichter und Pumpen sowie der Exergie der Hilfsstoffe (Heizdampf und Kältemittel) zusammen. Die Exergie der Hilfsstoffe ist dabei als die Arbeitsfähigkeit in Bezug auf die Umgebungsbedingungen definiert. Die Umgebungsbedingungen wurden auf 10°C und 1 bar festgesetzt. In Abbildung 28 ist ein Vergleich zu den Ergebnissen von Gatti et al. [101] dargestellt. Bei den Ergebnissen von Gatti et al. wird dabei nicht zwischen den Kältemitteln unterschieden. Der Unterschied zwischen den beiden von Gatti et al. [101] gerechneten Fällen liegt im Wesentlichen in der einstufigen Desorption des CO₂ im Referenzfall gegenüber der zweistufigen Regeneration in der zweiten Variante. Die Größenordnung des Exergiebedarfs ist vergleichbar. Abweichungen ergeben sich aufgrund eines anderen Rohgases aus einem Flugstromreaktor, einem höheren Druckniveau von 60 bar im Absorber sowie Abweichungen im Fließbild. So ist im Modell von Gatti et al. eine Wärmeintegration der Kältemittelkreisläufe in den Rectisolprozess vorgesehen, wodurch die benötigten Heizdampfmengen für die Reboiler reduziert werden können. Der höhere Bedarf der elektrischen Verbraucher ist durch die Berücksichtigung einer Kompression vor Eintritt in den Absorber zu erklären. Der geringe

Bedarf für die CO₂-Kompression ergibt sich aus dem höheren Druck, auf dem die CO₂-Desorption stattfindet.

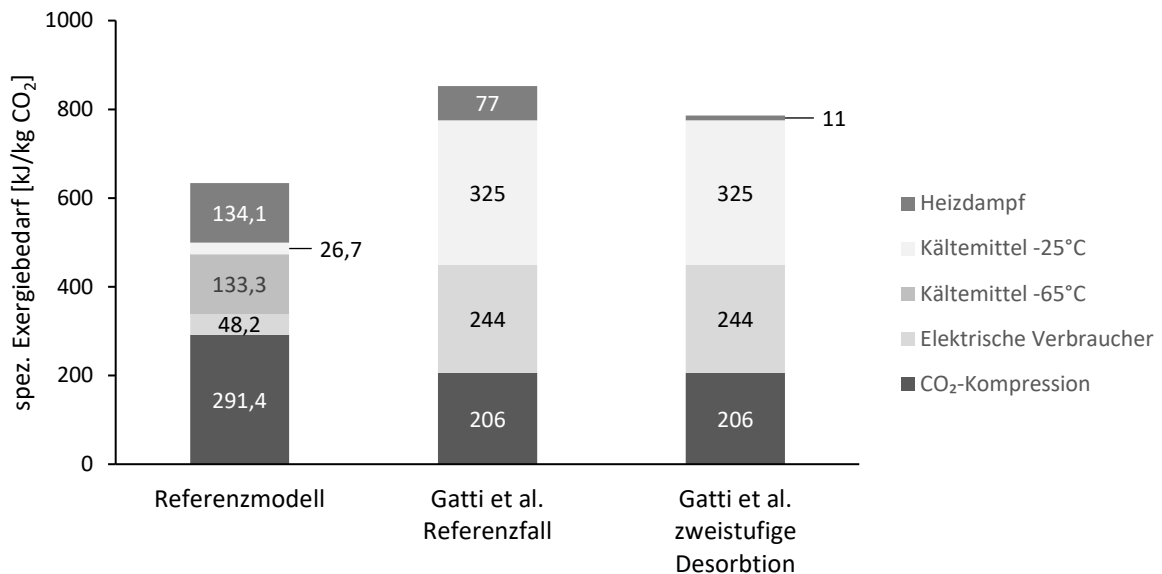


Abbildung 28 Vergleich des spezifischen Exergiebedarfs zur CO₂-Abscheidung

Um die Wahl von verschiedenen Parametern im Modell zu untermauern, wurden Parameterstudien zu folgenden Größen durchgeführt:

- Aufteilung des CO₂-reichen Methanols zwischen Hochdruck- und Niederdruckdesorber
- Anteil des CO₂, welches im Hochdruckdesorber freigesetzt wird
- Verhältnis von Methanol, welches nach dem CO₂-Absorber regeneriert wird, zum Methanol, welches in den H₂S-Absorber weitergeleitet wird

In Abbildung 29 ist der Zusammenhang zwischen Anteil des Methanols, welches zum CO₂-Hochdruckdesorber geleitet wird, und dem spezifischen Exergiebedarf der Sauergaswäsche sowie dem H₂S-Gehalt im reinen CO₂-Strom dargestellt. Man kann erkennen, dass der Exergiebedarf bei Erhöhung des Methanolanteils nahezu linear abnimmt. Dies ist auf die geringere Verdichtungsarbeit der CO₂-Kompression zurückzuführen, da das CO₂ zu einem größeren Anteil bei 4 bar aus dem Hochdruckdesorber freigesetzt wird. Die H₂S-Konzentration im CO₂-Strom dagegen hat ein Minimum bei einem Anteil von ca. 70 % Methanol zum Hochdruckdesorber. Bei einem Anteil kleiner ca. 52 % sowie größer ca. 80 % steigt die H₂S-Konzentration über den zulässigen Grenzwert von 200 ppm, begründet durch das verringerte Reflux-Verhältnis entweder im Hoch- oder Niederdruckdesorber und entsprechend verschlechterter Trennleistung der Kolonnen. Die Wahl des 3:1-Verhältnisses für die

Methanolströme zu den beiden Desorberkolonnen wird durch diese Bewertung als sinnvolles Verhältnis bestätigt.

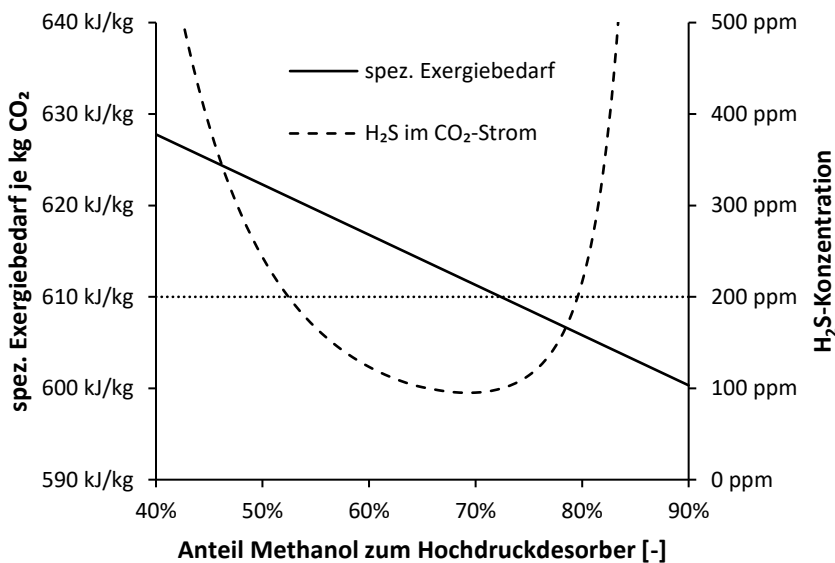


Abbildung 29 Variation des Aufteilungsverhältnisses auf CO₂-Hoch- und CO₂-Niederdruckdesorber

In Abbildung 30 ist der Einfluss des im Hochdruckdesorber freigesetzten Anteils an CO₂ im Methanol dargestellt. Gleichzeitig wurde bei der Sensitivitätsanalyse durch die Aufteilung des Methanols zwischen den beiden Desorbern der Anteil an H₂S im CO₂-Strom minimiert.

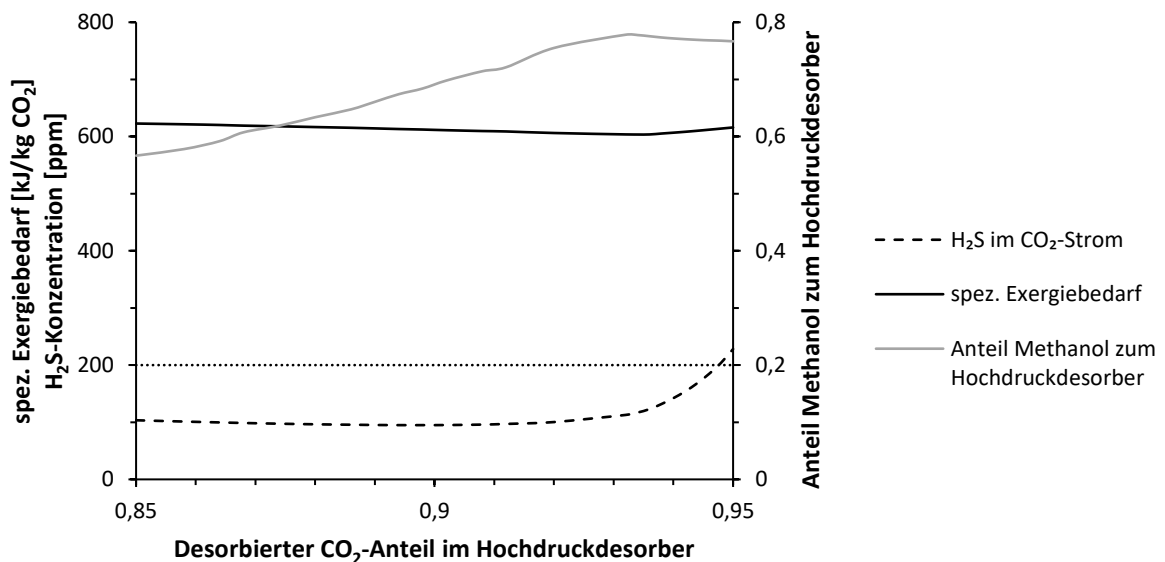


Abbildung 30 Variation des CO₂-Anteils aus dem CO₂-Hochdruckdesorber

Es lässt sich erkennen, dass ein größerer desorbierter Anteil an CO₂ im Hochdruckdesorber grundsätzlich zu einer Verringerung des spezifischen Energiebedarfs des Gesamtprozesses führt bei gleichzeitig steigendem Anteil von beladenem Methanol, welches in den Hochdruckdesorber

geleitet wird. Ab ca. 93 % steigt der spezifische Energiebedarf wieder leicht an, was am höheren notwendigen Boilup-Verhältnis im Hochdruckdesorber und der damit verbundenen erhöhten Reboilerleistung liegt. Gleichzeitig erhöht sich auch der Anteil an H_2S , welcher in den CO_2 -Strom eingetragen wird. Ab ca. 95 % wird der Grenzwert von 200 ppm H_2S überschritten.

In Abbildung 31 ist der Zusammenhang von H_2S -Konzentration und Aufteilung des Methanolstroms für 85 %, 90 %, 92,5 % und 85 % CO_2 -Desorption im Hochdruckdesorber dargestellt. Der grundsätzliche Verlauf ist bei allen Varianten gleich. Die H_2S -Konzentration steigt von einem optimalen Punkt aus sowohl bei sinkendem als auch bei steigendem Anteil von Methanol zum Hochdruck-Desorber an. Bei 85 % und 90 % Desorption sind die Kurven sehr ähnlich, lediglich zueinander verschoben. Bei höheren Werten der Desorption steigt zum einen die H_2S -Konzentration im Optimum an und zum anderen erfolgt der Anstieg zu höheren H_2S -Konzentrationen schneller, also bei kleineren Änderungen der Aufteilung des beladenen Methanols. Diese höhere Systemsteifigkeit kann sich in der Stabilität des Prozesses bei veränderten Prozessbedingungen niederschlagen. Die Desorption von 90 % CO_2 im Hochdruck-Desorber ist daher ein sinnvoller Kompromiss.

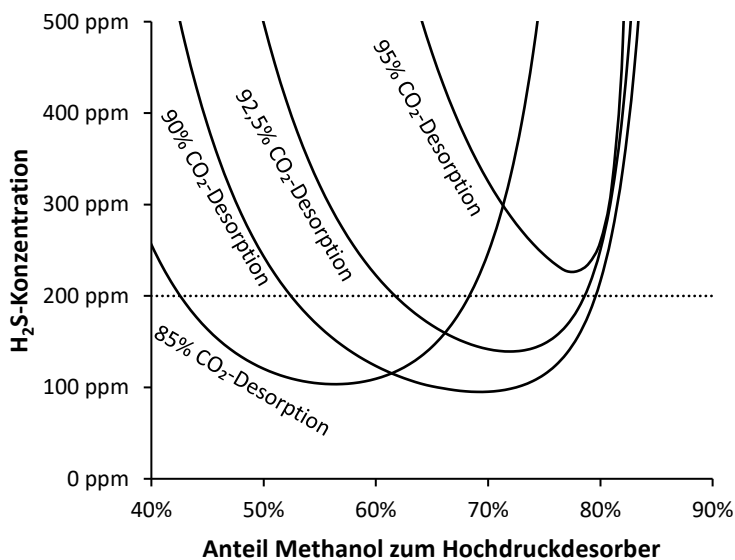


Abbildung 31 H_2S -Konzentration im CO_2 -Strom in Abhängigkeit von der Aufteilung des Methanols für verschiedene Anteile an desorbierten CO_2 im Hochdruckdesorber

Die Ergebnisse der Parameterstudie zur Aufteilung des Methanols im Absorber ist in Abbildung 32 dargestellt. Der Anteil, welcher nach dem oberen Teil des Absorbers in den unteren Teil zur H_2S -Absorption weitergeleitet wurde, wurde zwischen 10 % und 50 % variiert. Zudem wurde der Einfluss auf den spezifischen Exergiebedarf sowie die H_2S -Konzentration im Reingas und im CO_2 -Strom untersucht. Es ist zu sehen, dass der Exergiebedarf mit steigendem Methanolanteil im unteren Abschnitt des Absorbers sinkt, welches im Wesentlichen auf eine

verringerte Reboiler-Leistung in den CO₂-Desorbern zurückzuführen ist. Auch sinkt der Anteil an H₂S im Reingas von ca. 72 ppb auf 60 ppb im betrachteten Bereich. Der H₂S-Gehalt im CO₂-Strom dagegen hat ein Minimum bei ca. 30 % Methanol zum H₂S-Abschnitt der Absorberkolonne und steigt von diesem Punkt aus sowohl bei geringeren als auch bei größeren Anteilen schnell an. Bei weniger als 25 % und mehr als 38 % wird der Grenzwert von 200 ppm H₂S-Gehalt im CO₂-Strom überschritten. Es ist daher sinnvoll für die weiteren Untersuchungen, einen Wert am oberen Ende dieses Intervalls zu wählen. Die Aufteilung von zwei Drittel Methanol zur Regeneration nach der CO₂-Absorption und ein Drittel zur H₂S-Absorption ist als sinnvoll zu bewerten.

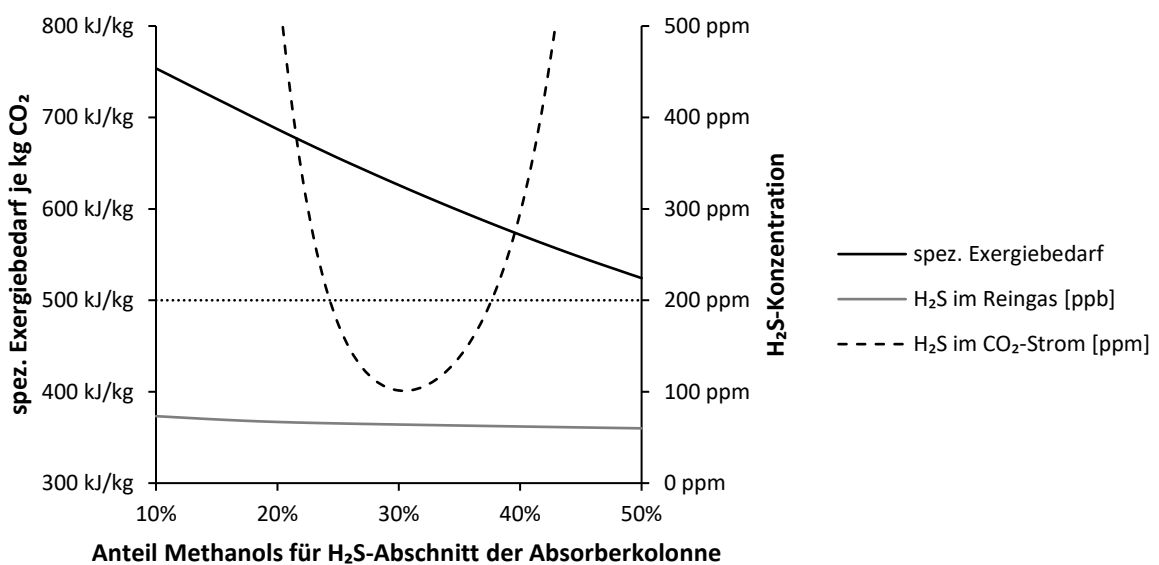


Abbildung 32 Einfluss der Aufteilung des Methanols im Absorber

3.4 Synthesegasnutzung

Das gereinigte Synthesegas kann im Polygenerationskonzept zur Synthese von Methanol oder zur Stromerzeugung mittels eines Gas- und Dampfkraftprozesses verwendet werden. Die Modellierung dieser beiden Prozessschritte wird im Folgenden erläutert.

3.4.1 Methanolsynthese

Für die kommerzielle Methanolsynthese wurde ein vereinfachtes Modell entsprechend des in Abbildung 33 abgebildeten Verfahrensfließbildes implementiert. Das Gas, welches mit 27 bar die Sauergaswäsche verlässt, wird über einen Kondensatabscheider zu einem Verdichter geführt. Das auf 55 bar komprimierte Gas wird dann über einen regenerativen Wärmetauscher vorgewärmt und in einen Reaktor geleitet. Der Reaktor ist unter Berücksichtigung der Reaktionen (55) bis (57) als isothermes Gleichgewichtsmodell für die Methanolsynthese

implementiert. Die Reaktortemperatur ist mit 210 °C so festgelegt, dass sich ein Kohlenstoffumsatz je Reaktordurchgang von ca. 60 % einstellt. Dieser Wert ist für kommerzielle Methanolanlagen nicht unüblich. Moderne Anlagen erreichen bei optimaler Prozessführung bis zu 80 % [80]. Das Recycle-Verhältnis, definiert nach Gleichung (39), beträgt bei einem Verwurf von 10 Vol.-% Purge ca. 1.

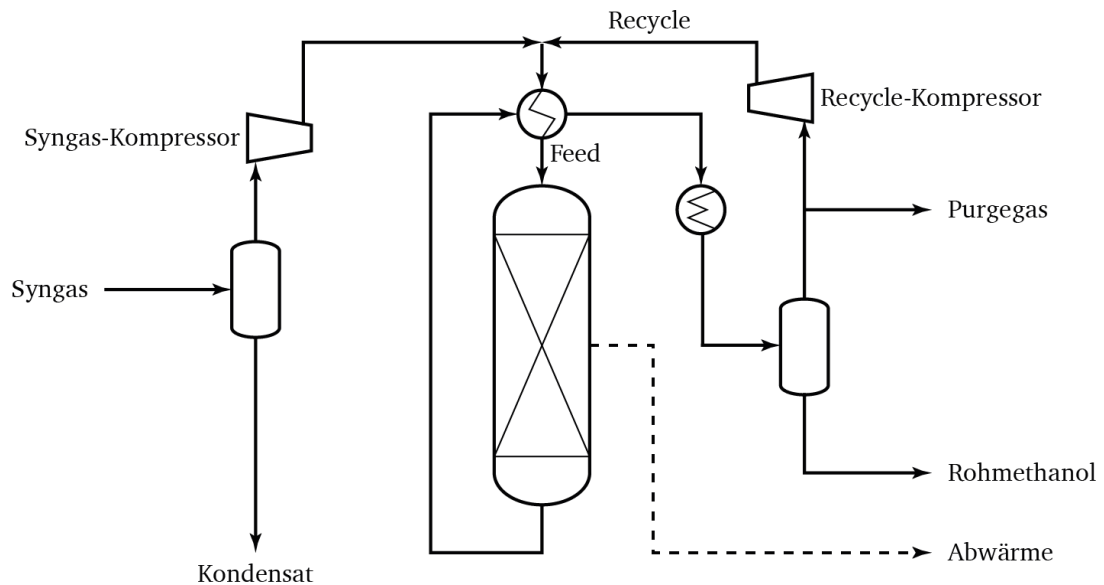


Abbildung 33 Fließbild des Prozessmodells der Methanolsynthese



$$r_{\text{Recycle}} = \frac{\dot{n}_{\text{Recycle}}}{\dot{n}_{\text{Syngas}}} \quad (39)$$

In Tabelle 11 ist ein Überblick über die Ergebnisse des Prozessmodells zu sehen. Aufgrund des relativ hohen Anteils an Methan und Stickstoff im Synthesegasstrom ergibt sich schon bei einem Recycle-Verhältnis von ca. 1 im Synthesereaktor ein Inertgasanteil von mehr als 25 %. Das erzeugte Methanol besitzt 60% des Heizwerts des Synthesegasstroms. Weitere 22,1 % gehen aufgrund der exothermen Reaktionen im Reaktor als Abwärme dem Prozess verloren. Die verbleibenden ca. 18 % finden sich als Methan, CO und Wasserstoff im Purgegasstrom wieder. Dieser Strom kann genutzt werden, um nach der Gasturbine die Abgastemperatur für den Abhitzekekesseldampferzeuger weiter zu erhöhen.

Tabelle 11 Ergebnisse des Methanolsyntheseprozessmodells

	Syngas	Recycle	Feed	Rohmethanol	Abwärme
H₂ [Vol.-%]	60,6 %	25,8 %	42,9 %		
CO [Vol.-%]	30,3 %	13,7 %	21,9 %		
CO₂ [Vol.-%]	3,0 %	14,2 %	8,7 %		
CH₄ [Vol.-%]	5,1 %	37,7 %	21,7 %		
CH₃OH [Vol.-%]	0,0 %	0,4 %	0,2 %		
N₂ [Vol.-%]	1,0 %	8,3 %	4,7 %		
Aufteilung [mol/mol _{ges}]	100,0 %	103,3 %	203,3 %	28,7 %	
Heizwert [MJ/kg]	22,46	21,27	21,73	19,92	
Heizwertstrom [MW/MW _{Syngas}]	100,0 %	137,6 %	226,9 %	60,0 %	22,1 %

3.4.2 Stromerzeugung

Die Stromerzeugung geschieht im Prozessmodell mittels eines Gas- und Dampfturbinenprozesses. Für das Prozessmodell der Gasturbine wurde ein anhand von Designdaten verifiziertes Erdgas-Turbinenmodell für die Verwendung im IGCC-Prozess angepasst. Das angepasste Prozessmodell ist in Abbildung 34 zu sehen.

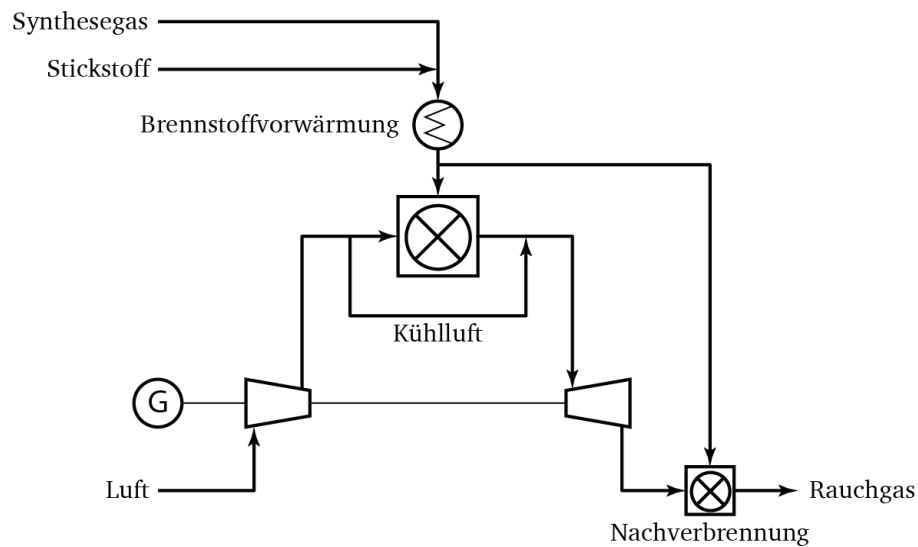


Abbildung 34 Prozessmodell der Gasturbine

Die isentropen Wirkungsgrade von Verdichter und Turbine, Druckverhältnisse, Kühlluftverhältnisse sowie die Luftzahl wurden beibehalten. Da die Turbineneinlasstemperatur (TIT) bei Synthesegas gefeuerten Turbinen von laufenden IGCC-Anlagen im Bereich von 1200 °C bis 1300 °C liegt [84], wurde diese im Modell durch einen erhöhten Kühlluftstrom auf 1250 °C abgesenkt. Das Synthesegas selbst wird mit dem zur Verfügung stehenden Stickstoff aus der Luftzerlegungsanlage verdünnt, um die Flammentemperatur auf den Wert bei

Erdgasverbrennung zu reduzieren und NO_x-Bildung zu vermeiden. In Tabelle 12 sind die wichtigsten Parameter der zugrunde gelegten Erdgasturbine sowie der modellierten Synthesegasturbine beim Einsatz von nahezu vollständig zu Wasserstoff konvertierten Synthesegas zusammengefasst. Wie man sehen kann, sinken beim Einsatz von Synthesegas statt Erdgas sowohl die Turbinenaustrittstemperatur um ca. 70 °C als auch der Wirkungsgrad der Turbine um ca. 3 %-Punkte ab. Eine geringere Turbinenaustrittstemperatur hat insbesondere zur Folge, dass ein nachgeschalteter Dampfkraftprozess angepasst werden muss. Durch einen Nachbrenner kann die Gastemperatur wieder auf das Niveau von Erdgasturbinen angehoben werden. Im Modell geschieht dies durch die Abzweigung eines Teilstroms des mit Stickstoff verdünnten Synthesegases zur Nachverbrennung hinter der Turbine. Dadurch sinkt der Wirkungsgrad um weitere 3 %-Punkte. Alternativ kann die gleiche Turbinenaustrittstemperatur durch ein verändertes Druckverhältnis erreicht werden. Dieser Ansatz setzt in der Realität eine neue Turbine voraus und kann entsprechend nicht flexibel für verschiedene Lastpunkte geändert werden. Auch das Ergebnis für diesen Ansatz ist in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12 Parameter der Gasturbinenprozessmodelle

	Druckverhältnis	COT ¹⁷	TIT ¹⁸	TOT ¹⁹	Wirkungsgrad
Erdgas	17,6	1443 °C	1360 °C	625 °C	38,4 %
Synthesegas	17,6	1443 °C	1250 °C	555 °C	35,2 %
Synthesegas mit Nachverbrennung	17,6	1443 °C	1250 °C	625 °C	32,1 %
Synthesegas mit anderem Druckverhältnis	12,8	1443 °C	1250 °C	625 °C	33,0 %

Für die weitere Bewertung wird von einem Polygenerationskraftwerk ausgegangen, welches auch flexibel mit Erdgas betrieben werden kann. Entsprechend wird die Verschaltung der Turbine mit einer Nachverbrennung betrachtet.

Der Dampfkraftprozess nutzt als Grundlage ein vorhandenes und bereits validiertes ASPEN-Modell des Wasserdampfkreislaufes einer erdgasgefeuerten Gas- und Dampfturbinenanlage von Sabia et al. [102]. Dieses Modell wurde in Epsilon Professional überführt und dort im Detail untersucht. Die betreffende Anlage befindet sich in Malaysia und besteht aus drei Gasturbinen

¹⁷ Brenneraustrittstemperatur (engl. Combustor Outlet Temperature)

¹⁸ Turbineneintrittstemperatur (engl. Turbine Inlet Temperature)

¹⁹ Turbinenauslasstemperatur (engl. Turbine Outlet Temperature)

von General Electric, die ihr Abgas an einen 3-Druck-Abhitzekesseldampferzeuger (AHK) abgeben. Der AHK kommt dabei bei der Verwendung von Erdgas ohne Zusatzfeuerung aus und liefert eine elektrische Leistung von 140 MW. Die wesentlichen Daten der Anlage sind in Tabelle 13 zusammengefasst. In Abbildung 35 ist der grundsätzliche Anlagenaufbau dargestellt. Das Modell beinhaltet den Rauchgasweg sowie den Wasserdampfkreislauf mit Dampfturbine, Wärmeüberträgern, Ventilen und Pumpen.

Tabelle 13 Wesentliche Prozessparameter des Referenz-Dampfkreislaufes

	Druck	Temperatur	Durchfluss
Hochdruck	97,7 bar	567,1 °C	78,39 kg/s
Mitteldruck	21,4 bar	567,2 °C	83,15 kg/s
Niederdruck	4,1 bar	293,4 °C	93,04 kg/s
Kondensator	0,056 bar	35,0 °C	93,04 kg/s
Rauchgas		628,3 °C	587,3 kg/s

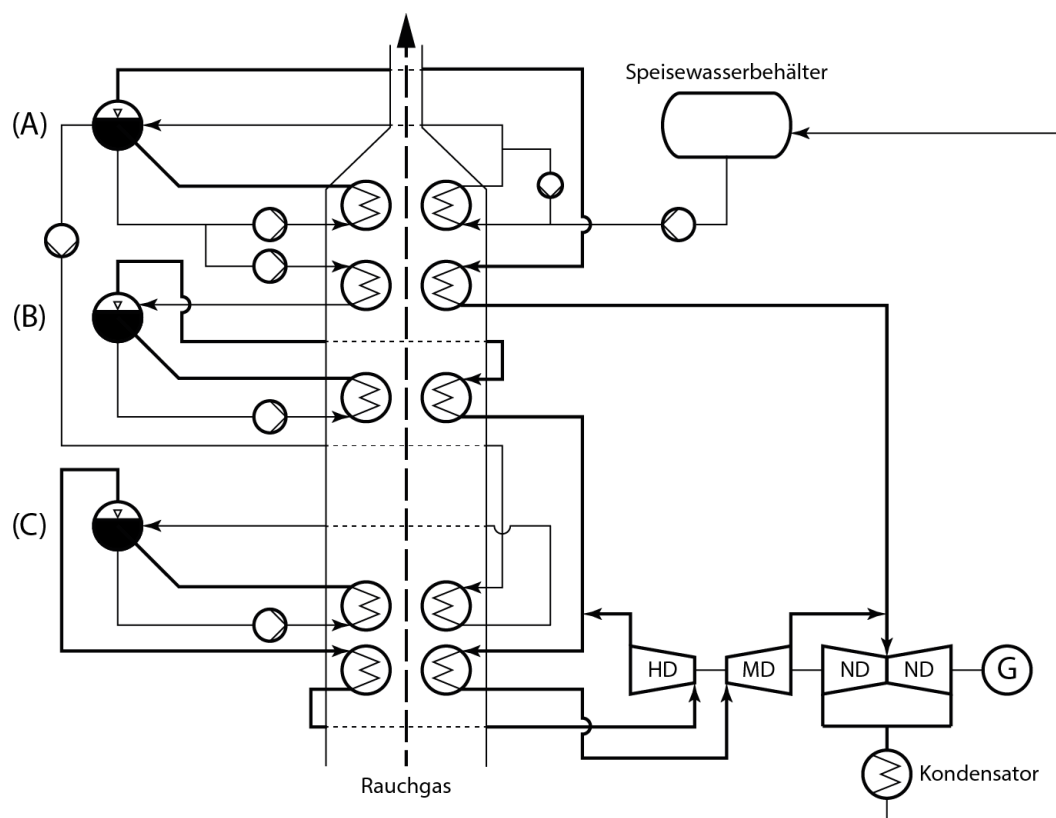


Abbildung 35 Referenz-Dampfkraftprozess
((A) Niederdrucksystem; (B) Mitteldrucksystem; (C) Hochdrucksystem)

Für die Anpassung des Dampfkraftprozesses an den Polygenerationsansatz wurde die Integration von Wärme- und Dampfströmen im Prozessmodell untersucht. Konkret erfolgten die in Tabelle 14 aufgelisteten Integrationen. Die angegebenen Drücke und Temperaturen stellen dabei jeweils Mindestanforderungen an den jeweiligen Dampf- oder Wärmestrom dar.

Bei der WTA-Trocknung ergibt sich der Druck aus der erforderlichen Sattdampf­temperatur im Kondensator. Beim HTW-Vergaser sowie bei der Wassergaskonvertierung muss der Druck oberhalb des Prozessdrucks liegen, damit der Dampf in den Prozess eingespeist werden kann. Im Fall des HTW-Vergasers ist es zudem wünschenswert, eine möglichst hohe Temperatur bereitzustellen, damit der Sauerstoffbedarf im Vergaser klein bleibt. Die notwendigen Temperaturen für die Wärmeabnehmer Sauergaswäsche und Gasvorwärmung der Gasturbine ergeben sich aus der Temperatur der aufgeheizten Ströme. Bei der Sauergaswäsche wird die Wärme mittels Kondensation im Reboiler genutzt, weswegen hier wenigstens Sattdampf benötigt wird. Für die Gasvorwärmung wird bei GuD-Prozessen üblicherweise eine Anzapfung von Mitteldruckprozesswasser verwendet, welche im validierten Modell bereits vorhanden ist. Als Wärmelieferant für den Dampfprozess steht der Rohgaskühler sowie, bei paralleler Methanol- und Stromproduktion, die Abwärme der Methanolsynthese zur Verfügung. In beiden Fällen kann Sattdampf produziert werden. Die Temperatur der Wärmeeinspeisung ergibt sich dabei aus der gaseitigen Temperatur im Prozess. Für den Rohgaskühler entspricht dies der Austrittstemperatur des Synthesegases mit 265 °C. Für die Methanolsynthese entspricht dies der Temperatur des ersten Reaktors im Mega-Methanolprozess, da dieser als Verdampfer bei 265 °C ausgeführt ist. Eine Überhitzung ist bei der üblichen Bauform der Apparate nicht möglich.

Tabelle 14 Wärme- und Dampfintegration für den Dampfkraftprozess

	Druck	Temperatur
Dampf­abnehmer		
WTA-Trocknung	4,2 bar	Sattdampf
HTW-Vergaser	35 bar	560 °C
Wassergaskonvertierung	35 bar	Sattdampf
Wärmeabnehmer		
Sauergaswäsche (Reboiler)	Sattdampf	90 °C
Vorwärmung Gasturbine		180 °C
Wärmelieferanten		
Rohgaskühler	Sattdampf	< 260 °C
Methanol-Synthese	Sattdampf	< 260 °C

Der notwendige Druck des Dampfs als Vergasungsmittel für den HTW-Vergaser stellt hohe Anforderungen an den Dampfkraftprozess. 35 bar können im Dampfkraftprozess der Anlage in Malaysia nur durch Anzapfungen an der Hochdruckturbine gewonnen werden. Eine Anzapfung mit dem entsprechenden Druck hat jedoch im untersuchten Dampfkraftprozess lediglich eine Temperatur von ca. 420 °C. Eine Anzapfung des überhitzten Hochdruckdampfs vor dem Eintritt in die Turbine ist dagegen energetisch ungünstig, da so die Turbinenleistung sehr stark sinkt.

Wünschenswert wäre daher eine Anzapfung vor der Mitteldruckturbine. Um das zu erreichen, muss der Mitteldruck angehoben werden. Dabei ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass der Druck im Teillastfall des Dampfkraftprozesses sinkt. Für die Modellierung erfolgt daher eine Erhöhung am Turbineneintritt auf 42,3 bar. Eine Erhöhung des Mitteldrucks erfordert gleichzeitig auch eine Erhöhung des Hochdrucks, da andernfalls die Turbinenaustrittstemperatur aus der Hochdruckturbine gegenüber dem Referenzdesign deutlich steigt. Dieser heiße Dampfstrom wird im Prozess dann mit nur leicht überhitztem Mitteldruckdampf gemischt, was zu einem hohen Exergieverlust führt. Um die gleiche Turbinenaustrittstemperatur an der Hochdruckturbine beizubehalten, wird im Modell der Eingangsdruck der Hochdruckturbine auf 178 bar erhöht. Die Temperaturen im Mitteldruck- und Hochdrucküberhitzer werden beibehalten, weswegen diese Anpassungen am Modell nur eine minimale Änderung des Wirkungsgrades bewirken.

Nach der Erhöhung des Druckniveaus im Dampfprozess kann die Anzapfung für die Wassergas-konvertierung sowie für das Vergasungsmittel des Vergasers beim Mitteldruckdampf nach dem Überhitzer bzw. dem Verdampfer erfolgen. Die Anzapfung für die WTA-Trocknung wird an der Mitteldruckturbine bei 4,2 bar realisiert. Der entnommene Dampf ist überhitzt und hat eine Temperatur von 259 °C. Die Wärme für die Sauergaswäsche wird an der Niederdruckturbine bei 0,8 bar und einer Temperatur von 110 °C entnommen. Die beiden Wärmelieferanten werden als zusätzliche Verdampfer parallel zum Mitteldruckverdampfer im Prozess integriert. In Abbildung 36 sind die Anzapfungen im Dampfkraftprozess in Rot eingezeichnet.

Für den Teillastbetrieb der Anlage wurde für den Leistungsbereich von 60 % bis 100 % eine Gleitdruckregelung im Modell implementiert. Dabei wurden die Druckverhältnisse aus der Referenzanlage entsprechend der Druckerhöhung skaliert. Unterhalb von 60 % muss die Anlage im Gleichdruckbetrieb gefahren werden, da andernfalls die Anzapfungen des Mitteldruckdampfes einen zu geringen Druck besitzen, um in den Vergaser oder den Konvertierungsreaktor eingespeist werden zu können.

Für die Bewertung des Prozesses wurde zusätzlich der exergetische Wirkungsgrad für die Anzapfungen bestimmt. Der Ansatz der exergetischen Bewertung erlaubt unabhängig von einer konkreten Integration des Wasser-Dampf-Kreislaufes in den Polygenerationsprozess eine Aussage über den Einfluss von zusätzlichen Dampfverbrauchern und -lieferanten auf die elektrische Leistungsbereitstellung der Anlage. Die exergetische Bewertung der Dampfströme im GuD-Prozess erfolgt durch Ableitung der elektrischen Bruttoleistung der Anlage nach dem Dampfstrom der entsprechenden Qualität (Gl. (40)). Als Ergebnis kann der spezifische elektrische Energiegehalt des Dampfstroms ermittelt werden.

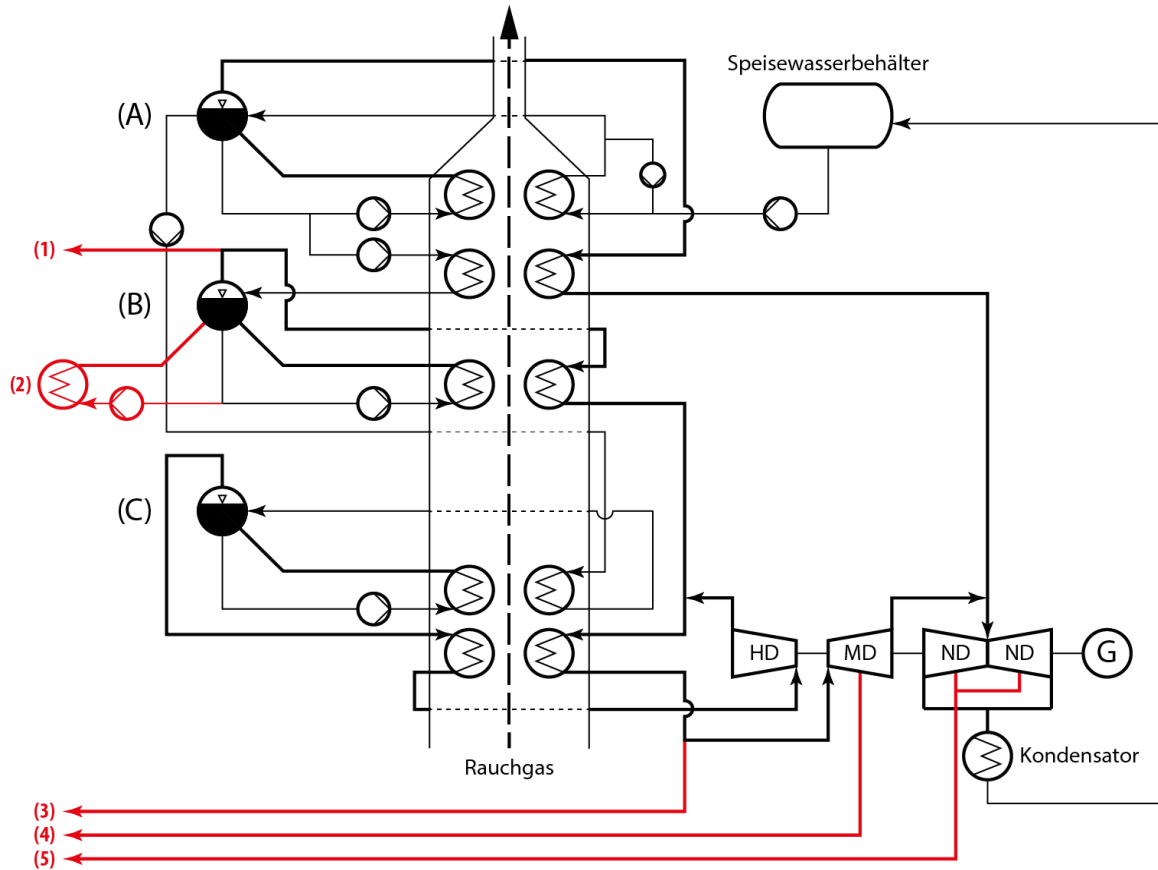


Abbildung 36 Dampfkraftprozess mit Anzapfungen und Wärmeintegration
 ((1) Wassergaskonvertierung; (2) Rohgaskühler und Methanolsynthese; (3) HTW-Vergaser;
 (4) WTA-Trocknung; (5) Sauergaswäsche)

Im Prozessmodell wurde die Ableitung durch das finite Differenzenverfahren in einem Bereich um ca. $\pm 10\%$ um die Nennwerte der Massenströme approximiert, was für den 60 %-Lastfall sowie für den 100 %-Lastfall durchgeführt wurde. Der Umgebungsdruck wurde auf Normbedingungen festgesetzt, die Umgebungstemperatur beträgt $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Ergebnisse sind in Abbildung 37 zu sehen. Der exergetische Wirkungsgrad für die Anzapfungen ergibt sich nach Gleichung (41). Für die Anzapfung des überhitzten Dampfes an der Mitteldruckturbine beträgt dieser knapp 80 %. Mit sinkender Dampfqualität sinkt auch der realisierbare exergetische Wirkungsgrad im Dampfkraftprozess. Die Anzapfung des Niederdruckdampfes für die Reboiler der Sauergaswäsche hat nur noch einen exergetischen Wirkungsgrad von 60 %.

$$e_{el}(p, T) = \frac{dP_{el}}{d\dot{m}_{Dampf}(p, T)} \quad (40)$$

$$\eta_{ex}(p, T) = \frac{e_{el}(p, T)}{e_{ex}(p, T)} \quad (41)$$

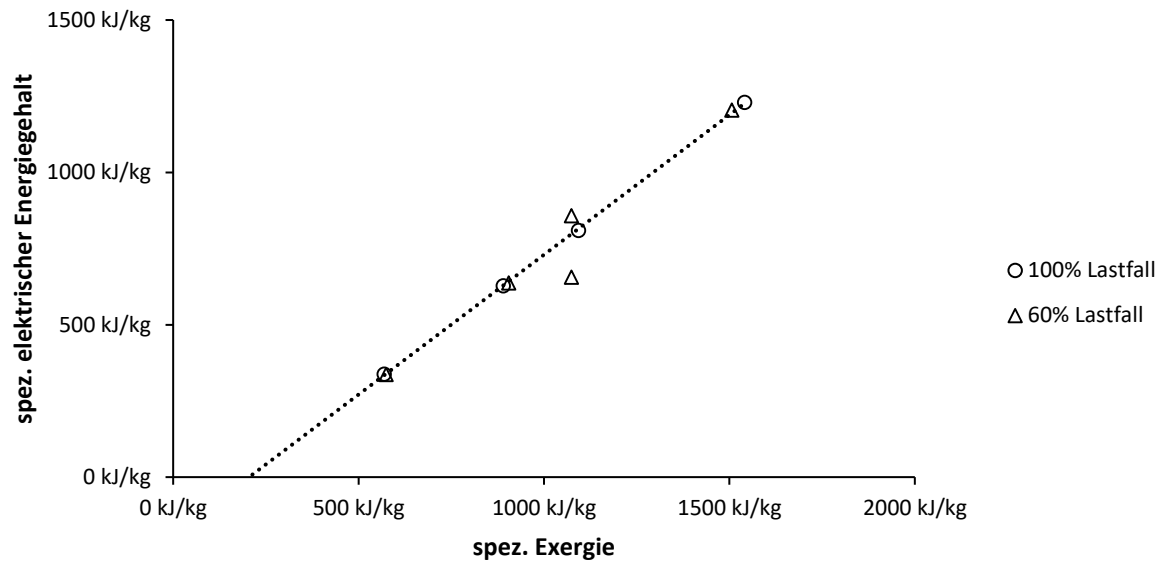


Abbildung 37 Spezifischer elektrischer Energiegehalt von Dampfanzapfungen

Im 60 %-Lastfall verhalten sich die Anzapfungen grundsätzlich identisch. Lediglich die Variation der Produktion von Sattedampf im Rohgaskühler weist einen abweichenden exergetischen Wirkungsgrad auf. Dieser sinkt gegenüber dem 100 %-Lastfall von 75 % auf lediglich gut 60 %. Dies liegt im Überschuss an Mitteldrucksattedampf im Teillastbetrieb begründet. Die große Menge an Mitteldrucksattedampf führt zu einer geringeren Temperatur nach den Mitteldrucküberhitzern und so gleichzeitig zu einer schlechteren Ausnutzung der dem System hinzugefügten Exergie.

3.5 Hilfssysteme

Energieintensive Hilfssysteme im Polygenerationskonzept sind die Bereitstellung von O_2 und Stickstoff mittels einer Luftzerlegungsanlage sowie die Bereitstellung von O_2 und Wasserstoff mittels einer Elektrolyse. Im Rahmen der Prozessmodellierung wurde dabei eine konventionelle Luftzerlegungsanlage angenommen. Der spezifische Energiebedarf für die Produktion von auf 30 bar komprimiertem O_2 beträgt 23,7 kJ/kmol bzw. 0,20 kWh/kg und kommt Werten aus der Literatur gleich [103]. Für die Elektrolyse wurde ein fester Energiebedarf von 9 kWh/Nm³ O_2 angenommen. Dies entspricht einem typischen Wert für effiziente, alkalische Elektrolyseure, kann aber auch mit kleinen und hochflexiblen PEM-Elektrolyseuren erreicht werden [93]. Bei der Elektrolyse entsteht automatisch die doppelte Stoffmenge an Wasserstoff, welche anstelle von Wasserstoff aus der Wassergaskonvertierung zur Einstellung des korrekten $CO:H_2$ -Verhältnisses zur Methanolsynthese verwendet werden kann.

4 Technoökonomische Bewertung des Polygenerationskonzepts

Die Bewertung des Polygenerationskonzepts erfolgt auf Grundlage des in Kapitel 3 erzeugten Prozessmodells. Es werden dabei die folgenden diskreten Betriebsmodi untersucht, wobei in einer realen Anlage grundsätzlich auch Zwischenstufen möglich sind:

- (A) Stromerzeugung mit maximaler CO₂-Abscheidung
- (B) Stromerzeugung mit für Methanolsynthese geeignetem Synthesegas
- (C) Stromerzeugung mit unkonvertiertem Synthesegas, keine CO₂-Abscheidung
- (D) Methanolsynthese
- (E) 50 % des Synthesegases für Methanolsynthese; verbleibendes Synthesegas sowie der Purge aus der Methanolproduktion für Stromproduktion
- (F) Methanolsynthese ohne Wassergaskonvertierung; Bereitstellung von Wasserstoff und O₂ mit einer Elektrolyse

Im Modus (A) wird der komplette Synthesegasstrom über die Wassergaskonvertierung geleitet. Bei den Modi (B), (D) und (E) wird ein Teil des Synthesegases um die Wassergaskonvertierung geführt, um das korrekte Wasserstoff zu CO-Verhältnis für die Methanolsynthese zu erhalten. Im Modus (C) wird die Wassergaskonvertierung komplett umfahren, was zu einem hohen CO-Anteil im Brenngas für die Gasturbine sorgt. Außerdem wird in der Rectisol-Wäsche der Waschmittelstrom reduziert und so weniger CO₂ abgeschieden. Für den reinen IGCC-Betrieb sind die Schwefelgrenzwerte lediglich durch die BImSchV²⁰ auf 50 µg/m³ festgelegt. Dieser Wert liegt weit über den für die Synthese zulässigen 0,1 ppm. Daher kann im reinen IGCC-Betrieb die Abscheidung von H₂S verringert werden. Im Modus (F) wird nur die Methanolsynthese betrieben. Das korrekte Wasserstoff-zu-CO-Verhältnis wird hier mittels Wasserstoff aus einer Elektrolyse bereitgestellt. Die Sauerstoffversorgung des Vergasers erfolgt ebenfalls per Elektrolyse. Die Zusammensetzung des Synthesegases nach der Sauer gaswäsche für die verschiedenen Betriebsmodi ist in Abbildung 38 zu sehen.

In den Modi (A), (B) und (C) wird der Dampf- und Strombedarf der Prozessschritte vollständig aus dem Gas- und Dampfturbinenprozess gedeckt. Im Modus (D) wird kein Gas- und Dampfprozess berücksichtigt. Durch den Rohgaskühler sowie den in der Methanolsynthese bereitgestellten Dampf kann der Dampfbedarf aller Prozessschritte gedeckt werden. Lediglich für den Vergaser kann in dieser Konfiguration kein überhitzter Mitteldruckdampf bereitgestellt,

²⁰ Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes

sondern es muss Sattedampf als Vergasungsmittel eingesetzt werden. Der Strombedarf muss in diesem Fall zudem von extern zur Verfügung gestellt werden. Mit Modus (E) wird ein Fall berechnet, bei dem die parallele Produktion von Methanol und Strom untersucht wird. Dabei wird der Methan-haltige Purgegasstrom aus der Methanol-Synthese ebenfalls zur Gasturbine geführt und dort verwertet.

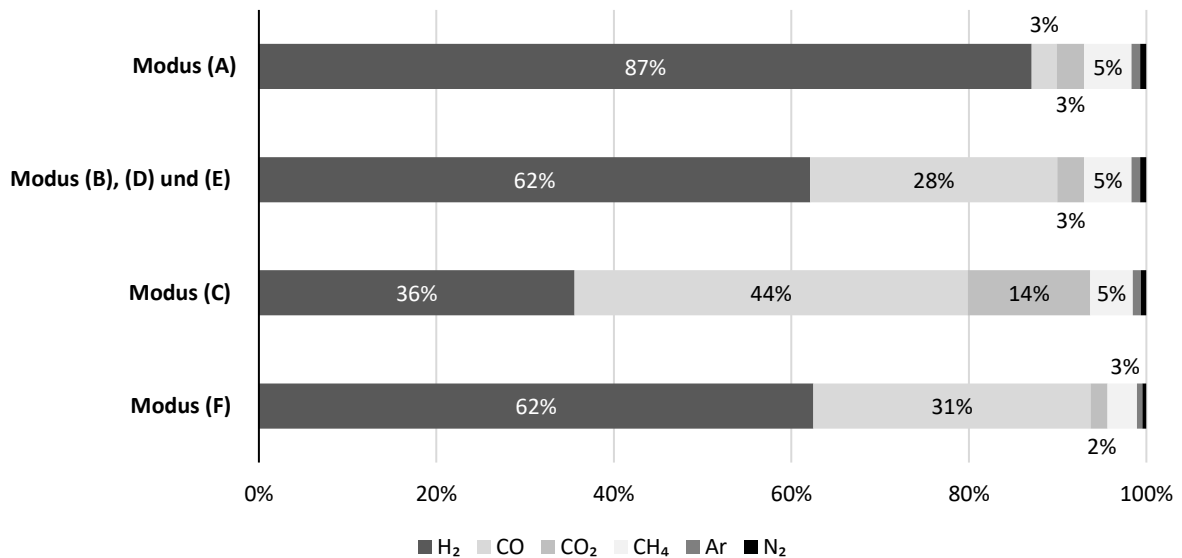


Abbildung 38 Zusammensetzung des Synthesegases vor der energetischen oder stofflichen Verwertung

Die prinzipiellen Abhängigkeiten der Auswahl der Betriebsmodi ist in Abbildung 39 dargestellt.

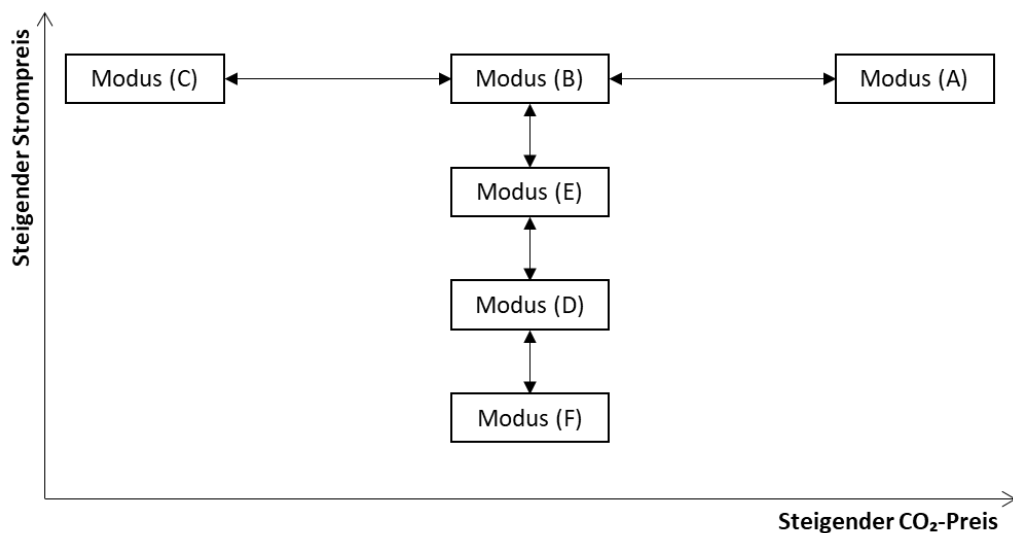


Abbildung 39 Wahl des Betriebsmodus für einen gegebenen Methanolpreis

Die Betriebsmodi (A), (B) und (C) werden grundsätzlich beim höchsten Strompreis zum Einsatz kommen, wobei (A) bei hohen CO₂-Preisen oder anderen Anreizen zur CO₂-Abscheidung bevorzugt wird. Modus (C) wird dagegen favorisiert, wenn es keinen Anreiz gibt, die CO₂-

Emissionen zu begrenzen. Modus (B) ist dann relevant, wenn regelmäßig zur stofflichen Nutzung übergegangen werden soll, also wenn der Strompreis schwankt. Bei sinkendem Strompreis wird dann über die Modi (E) und (D) bis zu Modus (F) bei stark negativen Strompreisen gewechselt. Die Betriebsmodi werden in den folgenden Kapiteln zunächst mittels technischer und thermodynamischer Kenngrößen charakterisiert und danach ökonomisch bewertet.

4.1 Technische Bewertung

Für die technische Bewertung werden eine Reihe von Kenngrößen verwendet, die im Folgenden erläutert werden. Die CO₂-Abscheideeffizienz (Gl. (42)) bezeichnet das Molverhältnis vom reinen CO₂-Strom aus der Sauergaswäsche und dem Prozess zugeführten Kohlenstoff. Es ist ein Maß, um die Effektivität verschiedener CO₂-Abscheidetechnologien zu vergleichen. Die Kohlenstoffumwandlungseffizienz (Gl. (43)) spielt lediglich bei der stofflichen Nutzung des Synthesegases eine Rolle. Hier wird das Verhältnis von Methanolstoffstrom in Bezug zum Prozess zugeführten Kohlenstoff gebildet, um die im Produkt gespeicherte Kohlenstoffmenge zu quantifizieren. Der Kohlenstoffdurchbruch (Gl. (44)) beschreibt den Kohlenstoffanteil vom zugeführten Stoffstrom, der nicht in den Produkten Methanol oder separierten CO₂ am Ende der Prozesskette zur Verfügung steht und somit in die Atmosphäre gelangt.

Die Kaltgaseffizienz (Gl. (45) und (46)) beschreibt grundsätzlich das Verhältnis des Heizwertstroms eines Produktgases zum Heizwertstrom des dem Vergaser zugeführten Stoffstroms. In dieser Arbeit wird dabei zwischen Kaltgaseffizienz des Vergasers, unter Berücksichtigung des Rohgases, sowie der Kaltgaseffizienz des gesamten Vergasungs- und Gasreinigungsprozesses, unter Berücksichtigung des aufbereiteten Synthesegases, unterschieden. Als Bezugsgröße wird in beiden Fällen die dem Vergaser zugeführte vorgetrocknete Einsatzstoff verwendet. Der elektrische Wirkungsgrad (Gl. (47)) beschreibt das Verhältnis von Nettostromproduktion zum Heizwertstrom der Einsatzstoffes. Der chemische Wirkungsgrad (Gl. (48)) dient der Quantifizierung der chemischen Energie im Produktstrom und ist als Heizwertstrom-Verhältnis von Produktstrom und Einsatzstoffstrom definiert.

$$\text{CO}_2\text{-Abscheideeffizienz} \quad \eta_{\text{Abscheidung}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{Verpressung}}}{\dot{n}_{\text{C}, \text{ES}}} \quad (42)$$

$$\text{Kohlenstoffumwandlungseffizienz} \quad \eta_{\text{Umwandlung}} = \frac{\dot{n}_{\text{MeOH}}}{\dot{n}_{\text{C}, \text{ES}}} \quad (43)$$

$$\text{Kohlenstoffdurchbruch} \quad \eta_{\text{Slip}} = 1 - \eta_{\text{Abscheidung}} - \eta_{\text{Umwandlung}} \quad (44)$$

$$\text{Kaltgaseffizienz (Vergaser)} \quad \eta_{KG,V} = \frac{\dot{m}_{\text{Rohgas}} H_{u,\text{Rohgas}}}{\dot{m}_{\text{ES,trocken}} H_{u,\text{ES,trocken}}} \quad (45)$$

$$\text{Kaltgaseffizienz (gesamt)} \quad \eta_{KG,ges} = \frac{\dot{m}_{\text{Syngas}} H_{u,\text{Syngas}}}{\dot{m}_{\text{ES,trocken}} H_{u,\text{ES,trocken}}} \quad (46)$$

$$\text{Elek. Wirkungsgrad (netto)} \quad \eta_{el,netto} = \frac{P_{GT} + P_{DT} - P_{aux}}{\dot{m}_{ES} H_{u,ES}} \quad (47)$$

$$\text{Chem. Wirkungsgrad} \quad \eta_{chem} = \frac{\dot{m}_{\text{MeOH}} H_{u,\text{MeOH}}}{\dot{m}_{ES} H_{u,ES}} \quad (48)$$

Die Ergebnisse für die Kenngrößen sind in Tabelle 15 für alle betrachteten Modi dargestellt. Wie zu erwarten, ist die CO₂-Abscheideeffizienz im Modus (A) mit knapp 84 % am größten und liegt etwas unter typischen Werten für reine Pre-Combustion-Capture IGCC-Anlagen von ca. 90 % [104, 105]. 1 %-Punkt des resultierenden Kohlenstoffdurchbruchs ist auf das CO₂ im H₂S-Strom zurückzuführen. Die verbleibenden 15 %-Punkte werden durch Methan im Synthesegas (7 %-Punkte), CO₂-Schlupf in der Sauergaswäsche (4 %-Punkte) und unkonvertiertem CO (3 %-Punkte) verursacht. In den Modi (B), (D), (E) und (F), welche alle mit der nahezu gleichen Synthesegaszusammensetzung arbeiten, sinkt die Abscheidung gegenüber Modus (A) auf gut 50 %. Falls aus dem Synthesegas Methanol produziert wird, kann zusätzlich zum abgeschiedenen Kohlenstoff bis zu 36,3 % des Kohlenstoffs im Produkt gespeichert werden, im Modus (F), bei Einsatz von Elektrolysewasserstoff, sogar bis zu 60 %. Entsprechend ist der Kohlenstoffdurchbruch im Modus (D) mit 12,7 % am geringsten. Im Modus (C) erfolgen weder CO₂-Abscheidung noch -Kompression. Eine Optimierung der CO₂-Abscheideeffizienz kann grundsätzlich durch einen Betrieb des Vergasers mit weniger Methanproduktion erreicht werden. Darüber hinaus kann die Effizienz in Modus (A) durch eine Optimierung der Wassergaskonvertierung sowie in Modus (A) und (B) durch eine Optimierung der CO₂-Abscheidung in der Sauergaswäsche gesteigert werden.

Tabelle 15 Kenngrößen der betrachteten Betriebsmodi

	Modus (A)	Modus (B)	Modus (C)	Modus (D)	Modus (E)	Modus (F)
CO₂-Abscheideeffizienz	83,7 %	51,0 %	-	51,0 %	51,0 %	22,8 %
Kohlenstoffumwandlungseffizienz	-	-	-	36,3 %	18,1 %	59,9 %
Kohlenstoff-Durchbruch	16,3 %	49,0 %	100 %	12,7 %	30,9 %	17,3 %
Kaltgaseffizienz (Vergaser)	80,6 %	80,6 %	80,6 %	80,5 %	80,6 %	80,5 %
Kaltgaseffizienz (gesamt)	74,1 %	76,9 %	79,3 %	76,9 %	76,9 %	79,3 %
Elek. Wirkungsgrad (netto)	36,8 %	41,9 %	47,6 %	-	25,5 %	-
Chem. Wirkungsgrad	-	-	-	57,6 %	28,8 %	95,0 %

Die Kaltgaseffizienz des Vergasers ist in allen betrachteten Modi außer Modus (D) identisch, da der Vergaser sich immer im selben Betriebspunkt befindet. In Modus (D) wird Sattedampf statt überhitztem Dampf für die Vergasung eingesetzt, wodurch der Kaltgaswirkungsgrad leicht absinkt. Zudem steigt der Bedarf an Sauerstoff und damit der Energiebedarf des Prozesses. Die Kaltgaseffizienz der Gesamtprozesskette sinkt mit steigendem Anteil an konvertiertem Synthesegas, was am gegenüber CO geringeren Heizwert von Wasserstoff liegt. Der elektrische Wirkungsgrad hat den höchsten Wert im Modus (C) ohne CO₂-Abscheidung. Mit steigender CO₂-Abscheidung in den Modi (B) und (A) sinkt der elektrische Wirkungsgrad von 47,6 % auf 36,8 %. Wirkungsgrad sowie Wirkungsgradverlust durch die CO₂-Abscheidung liegen somit im üblichen Rahmen für kohlegefeuerten Anlagen [104]. Im Modus (D) wird externe elektrische Energie in Höhe von ca. 6,3 % des Heizwertstroms der Rohbraunkohle benötigt, um den Prozess zu betreiben. In Modus (F) wird aufgrund des hohen Energiebedarfs der Wasserelektrolyse sogar 147 % des Heizwertstroms als extern zugeführte elektrische Energie benötigt.

Der chemische Wirkungsgrad beträgt in Modus (D) 58 %. In Modus (E) ist er mit 29 % nur halb so groß, da nur die Hälfte des Synthesegases für die Methanolproduktion verwendet wird. Im Modus (F) erreicht der chemische Wirkungsgrad nach Gleichung (48) 95%. Dabei ist der Heizwert des aus der Elektrolyse gewonnenen Wasserstoffs noch nicht berücksichtigt. Falls dieser ebenfalls berücksichtigt wird, sinkt der chemische Wirkungsgrad auf 56 % und liegt damit nah am Ergebnis von Modus (D).

In den Abbildungen 40 bis 43 sind die Ergebnisse einer Sensitivitätsanalyse für die Modi (B) und (D) dargestellt. Hierbei wurde der Einfluss von Restfeuchte der Trockenbraunkohle, Temperatur in der Nachvergasungszone des Vergasers, Methangehalt des Rohgases und im Synthesegas verbleibenden CO₂ nach der Sauer gaswäsche untersucht. Die Werte wurden um ca. 10 % um den Nennwert variiert, im Fall der Temperatur der Nachvergasungszone von 850 °C bis 1000 °C.

In Abbildung 40 ist die Sensitivität des elektrischen Nettowirkungsgrads dargestellt. Den größten Einfluss hat die Vergasertemperatur, da eine höhere Vergasertemperatur eine höhere Sauerstoffzufuhr, damit einen höheren Energiebedarf für die Luftzerlegung sowie einen größeren Anteil an vollständig oxidierten Gaskomponenten zur Folge hat. Daher sinkt der Heizwert des Synthesegases und der der Gasturbine zur Verfügung stehende Heizwertstrom. Die stärkere Dampfproduktion im Rohgaskühler kann diese negativen Effekte nicht ausgleichen.

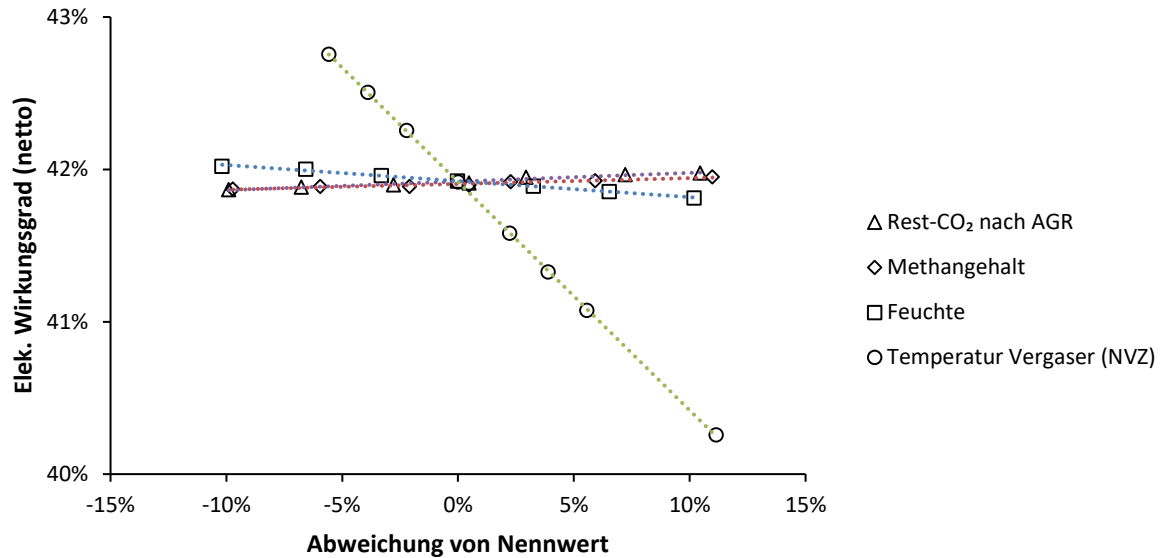


Abbildung 40 Sensitivität des elektrischen Nettowirkungsgrades für Modus (B)

Ein steigender Feuchtegehalt der Trockenbraunkohle hat ebenfalls einen negativen Einfluss auf den elektrischen Wirkungsgrad, jedoch in deutlich geringerem Umfang. Hier wird der erhöhte Sauerstoffbedarf im Vergaser nahezu vollständig durch den geringeren Dampfbedarf in der Wirbelschichttrocknung energetisch ausgeglichen. Der Methangehalt sowie das im Synthesegasstrom verbleibende CO₂ haben einen kleinen positiven Effekt auf den Wirkungsgrad, begründet durch die endotherme Methanreformierung (Gl. (31)) und dem damit steigenden Heizwert des Rohgases und geringeren Energiebedarf der Sauergaswäsche.

In Abbildung 41 ist der Einfluss der variierten Größen auf die CO₂-Abscheideeffizienz zu sehen. Eine steigende Vergasertemperatur hat einen starken positiven Einfluss auf die Abscheidung, was an einem höheren Anteil an vollständig zu CO₂ oxidiertem Kohlenstoff im Vergaser liegt. Dadurch ist der Anteil des Kohlenstoffs vor der Sauergaswäsche, das als CO₂ gebunden ist, größer und wird dort abgeschieden. Die erhöhte Abscheidung bei höherer Vergasertemperatur geht mit einer starken Verringerung des Nettowirkungsgrades einher, wie in Abbildung 40 zu sehen. Die CO₂-Vermeidung bezogen auf die Produktmenge wird durch eine Veränderung der Vergasertemperatur daher kaum beeinflusst. Ein steigender Feuchtegehalt hat ebenfalls einen positiven Effekt auf die CO₂-Abscheideeffizienz, da auch hier mehr O₂ dem Vergaser zugeführt und somit mehr Kohlenstoff vollständig oxidiert wird. Der Methangehalt führt ebenso zu einer steigenden CO₂-Abscheideeffizienz, verursacht durch das über die untersuchten Fälle konstante Verhältnis von CO zu Wasserstoff nach der Wassergaskonvertierung. Da ein größerer Methangehalt grundsätzlich zu einem geringeren Wasserstoffgehalt im Rohgas führt (Gl. (31) und (32)), wird folglich mehr CO zu CO₂ konvertiert und später abgeschieden. Die vorgegebene

CO₂-Konzentration nach der Sauergaswäsche führt für größere Werte zu einer schlechteren CO₂-Abscheideeffizienz, da mehr CO₂ im gereinigten Synthesegas verbleibt.

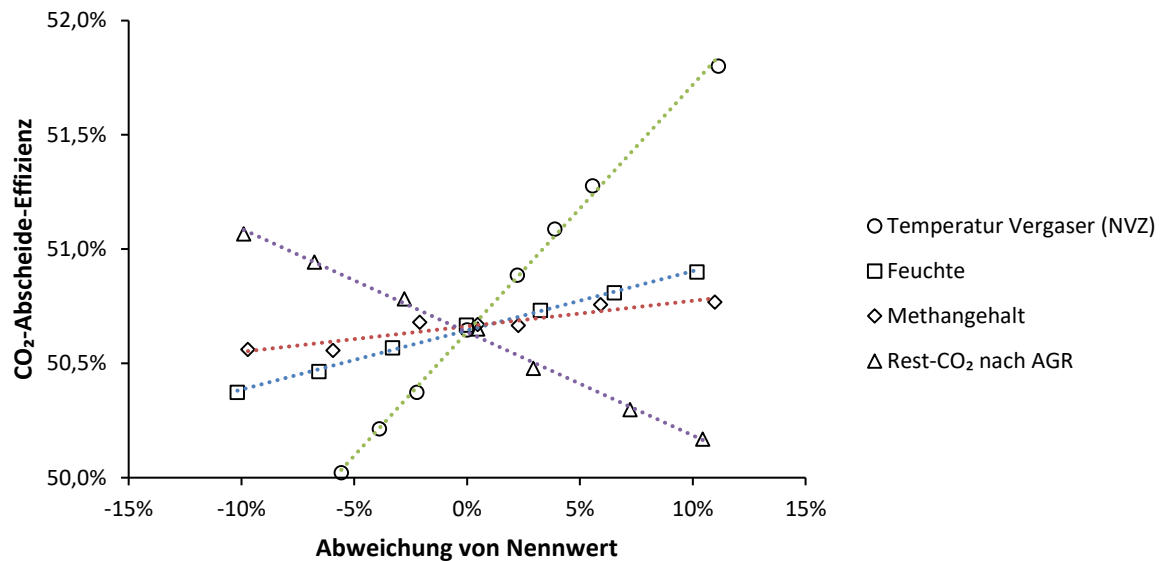


Abbildung 41 Sensitivität der CO₂-Abscheideeffizienz für die Modi (B) und (D)

Wie aus den Abbildungen 42 und 43 ersichtlich, verhalten sich die Sensitivität der Kohlenstoffumwandlungseffizienz und des chemischen Wirkungsgrads für alle variierten Größen qualitativ gleich, da diese beiden Bewertungsgrößen über die Kohlenstoffgehalte der Rohkohle sowie Heizwert und molare Masse des Methanols miteinander verknüpft sind und ineinander umgerechnet werden können (Gl. (43) und (48)).

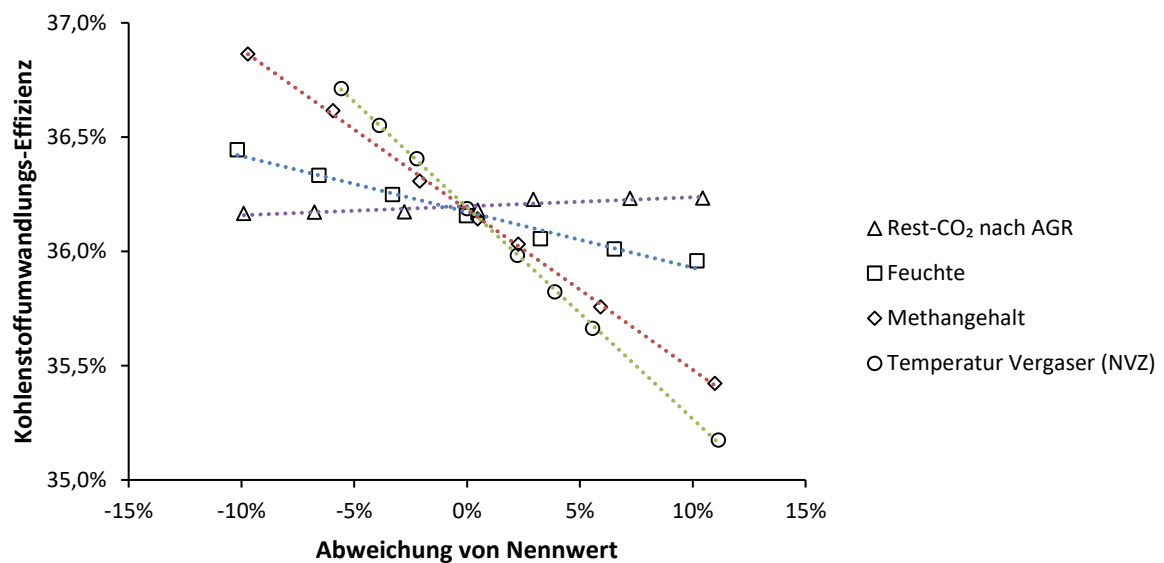


Abbildung 42 Sensitivität der Kohlenstoffumwandlungseffizienz für die Modi (B) und (D)

Einzig der Restgehalt an CO_2 im Synthesegas führt bei steigenden Werten zu einem Anstieg der beiden Größen. Mehr CO_2 im Synthesegas verschiebt das Gleichgewicht in der Methanolsynthese auf die Produktseite. Diese Abhängigkeit gilt jedoch nur, wenn unabhängig vom CO_2 -Gehalt die Konversion des Wasserstoffs im Methanisierungsreaktor gleichbleibt und ist damit stark abhängig von der konkreten Reaktionskinetik für das eingesetzte Katalysatorsystem. Sowohl steigende Feuchte der Rohkohle als auch eine höhere Vergasertemperatur führen zu einem Sinken des chemischen Wirkungsgrads und der Effizienz der Kohlenstoffumwandlung, da weniger Wasserstoff und CO im Rohgasstrom für die Synthese zur Verfügung stehen. Analog führt ein höherer Gehalt an, für die Synthesereaktion als inert zu betrachtendem, Methan ebenfalls zu einer Absenkung der beiden Bewertungsgrößen.

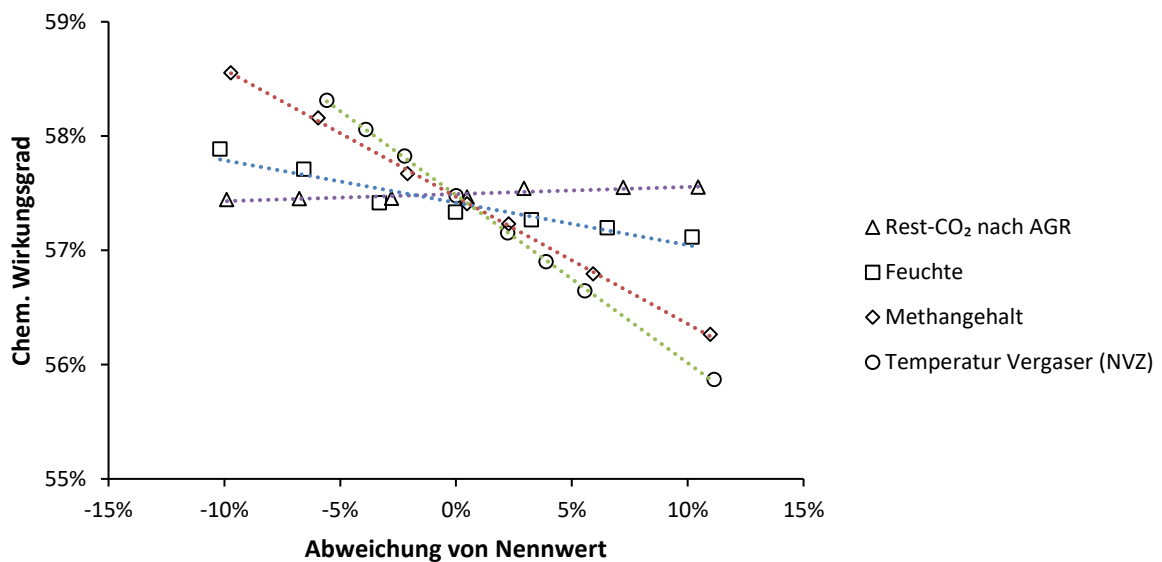


Abbildung 43 Sensitivität des chemischen Wirkungsgrades für die Modi (B) und (D)

Insgesamt ist für die energetische und chemische Nutzung des Synthesegases hauptsächlich die Vergasertemperatur relevant. Diese sollte so niedrig wie möglich gewählt werden. Im realen Prozess ist die Temperatur in der Nachvergasungszone abhängig von der Reaktivität des Einsatzstoffes sowie des Anteils an flüchtigen Bestandteilen im Einsatzstoff. Reaktivere Einsatzstoffe können bei geringeren Temperaturen vergast werden. Falls jedoch große Mengen an flüchtigen Bestandteilen erwartet werden, verlangt eine geringe Temperatur in der Nachvergasungszone einen sehr großen Reaktor, um ausreichend Verweilzeit für die Umsetzung der unerwünschten Kohlenwasserstoffe zu erreichen. Bei einer stofflichen Nutzung spielt neben der Temperatur im Reaktor auch der Methangehalt des Rohgases eine entscheidende Rolle, da Methan als sehr reaktionsträges Molekül für die Synthese von Folgeprodukten nicht sinnvoll genutzt werden kann. Im Modell wurden Vergasertemperatur und Methangehalt unabhängig voneinander variiert. In einer realen Anlage besteht jedoch ein

sehr enger Zusammenhang zwischen Methangehalt und Temperatur der Nachvergasungszone, da höhere Temperaturen zu einem besseren Umsatz des Methans zu CO und Wasserstoff führen.

Die CO₂-Abscheidung lässt sich am effizientesten durch eine Verringerung des im gereinigten Synthesegas verbleibenden CO₂ beeinflussen. Die anderen variierten Größen haben hier zwar auch einen großen Einfluss, jedoch immer verursacht durch den größeren CO₂-Gehalt im Rohgas mit dem entsprechend negativen Einfluss auf die energetische und stoffliche Nutzung.

4.2 Ökonomische Bewertung

Für die ökonomische Bewertung werden zunächst die über die Anlagenlebensdauer gemittelten spezifischen Produktgestehungskosten für Methanol und Strom in der Polygenerationsanlage abgeschätzt. Die Randbedingungen der ökonomischen Analyse sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16 Randbedingungen der ökonomischen Analyse

	Bezugsgröße
Bezugsjahr (Baubeginn)	2020
Nutzungsdauer	20 a
Bauzeit	5 a
Zinssatz	10 %
CO ₂ -Preis	30 €/t
Brennstoffpreis	1,4 €/GJ
Bezugspreis Elektrolysestrom	30 €/MWh
Heizwert Kohle	8,27 MJ/kg
Verfügbarkeit	85 % (7446 h/a)
Anlagengröße	1500 MW _{th}

Für Anlagen mit lediglich einem Produkt können die mittleren spezifischen Gestehungskosten nach Gleichung (49) berechnet werden [106]. Der Zähler enthält die Summe aus Investitionskosten und diskontierten Betriebskosten. Im Nenner steht die Summe der diskontierten, jährlichen Produktionsmengen.

$$c_{\text{Produkt}} = \frac{I_0 + \sum_{t=1}^{t=n} \frac{A_t}{q^t}}{\sum_{t=1}^{t=n} \frac{W_{\text{Produkt}}}{q^t}} \quad (49)$$

Für eine Polygenerationsanlage müssen für alle Produkte die Gestehungskosten ermittelt werden. Um eine Vergleichbarkeit mit Anlagen, die nur ein Produkt erzeugen, zu gewährleisten,

werden für die Bewertung die Investitions- und Betriebskosten entsprechend Gleichungen (50) und (51) in Höhe der anteiligen Volllaststunden der beiden Produkte auf Strom und Methanol aufgeteilt. Die Betriebskosten beinhalten in den Gleichungen nicht die Kosten für CO₂-Zertifikate. Diese werden produktspezifisch ermittelt und jeweils den anteiligen Betriebskosten zugeschlagen. Zudem werden die Investitionskosten für die Elektrolyse nur den Gestehungskosten des Methanols zugeordnet. In Tabelle 17 sind die spezifischen Investitionskosten für die verschiedenen Anlagenteile einer Polygenerationsanlage aufgeführt. Bei fettgedruckten Werte handelt es sich dabei um die verwendeten Annahmen für die Berechnung, die auf den darunter stehenden Literaturwerten basieren. Um der Preisentwicklung auf dem Markt für Industrieanlagen Rechnung zu tragen, wurden die Investitionskosten mittels des extrapolierten Preisindex des Verbands der Chemischen Industrie für Deutschland [107] für das Jahr 2020 korrigiert, dargestellt in Abbildung 44.

$$c_{Strom} = \frac{X_{Strom} * I_0 + \sum_{t=1}^{t=n} \frac{X_{Strom} * B_t + E_{t,Strom}}{q^t}}{\sum_{t=1}^{t=n} \frac{W_{el}}{q^t}} \quad (50)$$

$$c_{MeOH} = \frac{X_{MeOH} * I_0 + I_{Elektrolyse} + \sum_{t=1}^{t=n} \frac{X_{MeOH} * B_t + E_{t,MeOH}}{q^t}}{\sum_{t=1}^{t=n} \frac{m_{MeOH}}{q^t}} \quad (51)$$

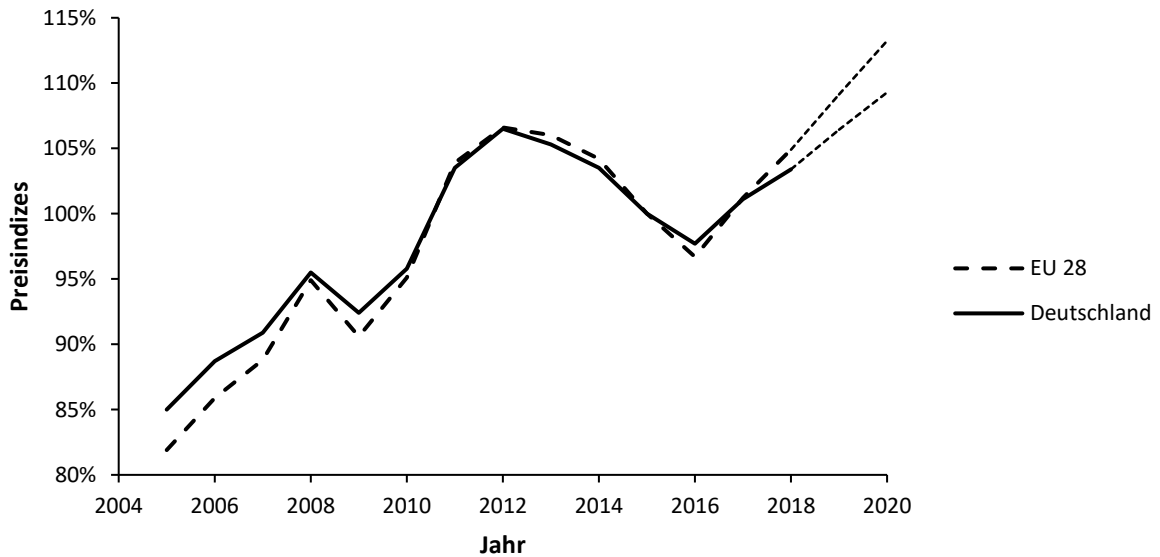


Abbildung 44 Preisindizes für Investitionen in der chemischen Industrie [107]

Tabelle 17

Spezifische Investitionskosten der Polygenerationsanlagenteile aus der Literatur, korrigiert für das Jahr 2020

	Bezugsgröße	Quelle	Spez. Invest 2020
LZA	O₂		100 k€/mol/s
	O ₂	[108]	118 k€/mol/s
	O ₂	[109]	76 k€/mol/s
WTA	Rohkohle		900 k€/kg/s
	Rohkohle	[108]	875 k€/kg/s
	Rohkohle	[110]	905 k€/kg/s
HTW	Rohkohle		3.200 k€/kg/s
	Rohkohle	[108]	3.264 k€/kg/s
Scrubber	Rohgas		65 k€/Nm³/s
	Rohgas	[109]	66,5 k€/Nm ³ /s
Gasaufbereitung	Abgeschiedenes CO₂		2.200 k€/kg/s
	komplett	[108]	2.214 k€/kg/s
	Konvertierung	[109]	243,7 k€/Nm ³ /s
	Rectisol	[109]	635 k€/kg/s
	Claus-Einheit	[109]	30.956 k€/kg/s
CO₂-Verdichtung	Abgeschiedenes CO₂		420 k€/kg/s
	Abgeschiedenes CO ₂	[108]	422 k€/kg/s
GuD	Nettoleistung		750 k€/MW
	Nettoleistung	[108]	1.005 k€/MW
	Nettoleistung	[109]	572 k€/MW
	Nettoleistung	[111]	986 k€/MW
MeOH	Reinmethanol		7.000 k€/kg/s
	Reinmethanol	[109]	6.970 k€/kg/s
	Reinmethanol	[112]	7.541 k€/kg/s
Elektrolyse	Leistungsbedarf		500 k€/MW
	PEM	[113]	1.144 k€/MW
	PEM	[114]	1.032 k€/MW
	alkalisch	[113]	572 k€/MW
	alkalisch	[114]	429 k€/MW

Als wesentliche Quellen wurden die Ergebnisse der COORIVA-Studie zur Baubarkeitsuntersuchung verschiedener IGCC-Konzepte [108] sowie die Polygenerationsstudie von Pardemann et al. [109] verwendet. Die Werte der meisten Anlagenteile liegen zwischen den beiden Studien innerhalb der erwarteten Unsicherheit von ca. –30 % bis +50 % einer

faktorbasierten Kostenschätzung. Große Abweichungen gibt es bei den spezifischen Kosten für eine GuD-Anlage. Diese Kosten hängen stark von der Anlagengröße ab, wobei die von Pardemann et al. angenommenen 500 €/kW einer Leistungsklasse von 1000 MW und die Werte aus der COORIVA-Studie in Höhe von ca. 1000 €/kW für deutlich kleinere Anlagen zu erwarten sind [106]. Auch bei der Elektrolyse gibt es eine deutliche Streuung der Literaturwerte, je nachdem ob die Kosten von PEM-Elektrolyseuren oder alkalischen Elektrolysen zugrunde gelegt wurden. Für die Bewertung wird von einer alkalischen Elektrolyse ausgegangen. Die angegebenen Werte sind sinnvolle Annahmen für ausreichend große Anlagen mit einer thermischen Leistung von mehr als 1000 MW, um Skaleneffekte ausnutzen zu können. Bei kleineren Anlagen steigen die Investitionskosten überproportional an.

Die resultierenden Anlagenkosten für die Konfiguration der Polygenerationsanlage ohne Elektrolyse und mit Elektrolyse sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Die Summe der Gesamtanlagenkosten berücksichtigt neben den Teilanlagenkosten zusätzlich große Ersatzteile (1 % der Teilanlagenkosten) sowie den Generalplaner (2 % der Teilanlagenkosten inklusive Ersatzteile). In den Gesamtprojektkosten sind zudem 10 % für Unvorhergesehenes enthalten. Die Kosten steigen bei der Ausführung mit Elektrolyse bezogen auf die Nettoleistung bzw. den Rohkohlestrom um ca. 60 %. Bezogen auf den maximalen Reinmethanolstrom sinken die Kosten in der Elektrolysekonfiguration um ca. 5 %.

Tabelle 18 Spezifische Investitionskosten der Polygenerationsanlagenteile für die ökonomische Bewertung, korrigiert für das Jahr 2020

	Anlage ohne Elektrolyse	Anlage mit Elektrolyse
Summe Teilanlagenkosten		
bezogen auf Nettoleistung	3.100 k€/MW	4.900 k€/MW
bezogen auf Reinmethanol	14,0 k€/kg/h	13,4 k€/kg/h
bezogen auf Rohkohle	3,3 k€/kg/h	5,3 k€/kg/h
Summe Gesamtanlagenkosten		
bezogen auf Nettoleistung	3.200 k€/MW	5.000 k€/MW
bezogen auf Reinmethanol	14,4 k€/kg/h	13,8 k€/kg/h
bezogen auf Rohkohle	3,4 k€/kg/h	5,5 k€/kg/h
Gesamtprojektkosten		
bezogen auf Nettoleistung	3.500 k€/MW	5.500 k€/MW
bezogen auf Reinmethanol	15,8 k€/kg/h	15,1 k€/kg/h
bezogen auf Rohkohle	3,8 k€/kg/h	6,0 k€/kg/h

In Abbildung 45 sind die anteiligen Investitionskosten für die Teilanlagen für beide Polygenerationskonzepte, mit und ohne Elektrolyse, bezogen auf die Gesamtinvestition für eine

Anlage ohne Elektrolyse dargestellt. Die Elektrolyse alleine erhöht die Investition um knapp 50 %. Weitere knapp 10 % Kostensteigerung werden durch die größer dimensionierte Methanolsynthese verursacht.

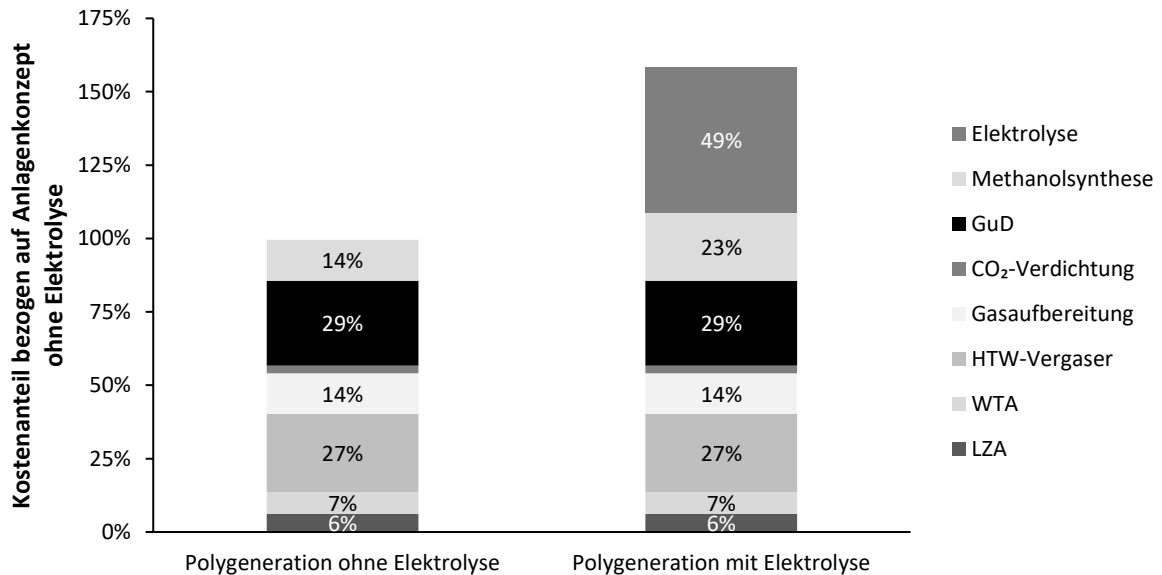


Abbildung 45 Aufteilung der Investitionskosten auf die Teilanlagen

Die jährlichen Betriebskosten wurden ebenfalls auf Grundlage der COORIVA-Studie sowie der Polygenerationsstudie von Pardemann et al. abgeschätzt und in Tabelle 19 zusammengestellt. Die jährlichen Versicherungskosten wurden mit 0,5 % der Teilanlagenkosten angesetzt. Die jährlichen Wartungs- und Instandhaltungskosten entsprechen 5 % der Gesamtprojektkosten. Die Personalkosten wurden für die Polygenerationsanlage der COORIVA-Studie entnommen und um 14 % erhöht, entsprechend der zusätzlichen Investkosten für die Methanolsynthese im Polygenerationskonzept. Für die Anlagenkonfiguration mit Elektrolyse wurden die Personalkosten um weitere 60 % erhöht, entsprechend der notwendigen Investition für die Elektrolyse. Die Kosten, die Lebensdauer und der Bedarf für die Katalysatoren für Wassergaskonvertierung, Methanolsynthese sowie der Claus-Einheit wurden mittels der Daten von [109] abgeschätzt. Dabei wurde angenommen, dass die Wassergaskonvertierung im Mittel mit 50 % des maximalen Synthesegasstroms, der bei Betriebsmodus (A) auftritt, betrieben wird. Die variablen Betriebskosten für Brennstoff sowie Hilfsstoffe und Entsorgung wurden als für alle Betriebsmodi konstant angenommen und auf Grundlage einer Anlagenverfügbarkeit von 85 % bestimmt. Die Brennstoffkosten basieren auf einem Rohkohlepreis von 1,4 €/GJ [108]. Die Emissionskosten sowie der Strombedarf im Fall der Methanolsynthese sind in Abhängigkeit der spezifischen Emissionen bzw. Strombedarfe berechnet worden. Die angenommenen Kosten betragen 30 €/MWh für den Strom und 30 €/t für die CO₂-Emissionen.

Tabelle 19 Spezifische Betriebskosten der Polygenerationsanlagenteile bei 85 % Volllaststunden bezogen auf den Rohkohlestrom

	Modus (A)	Modus (C)	Modus (D)	Modus (F)
Fixe Betriebskosten				
Versicherung	17 €/kg/h	17 €/kg/h	17 €/kg/h	27 €/kg/h
Wartung und Instandhaltung	190 €/kg/h	190 €/kg/h	190 €/kg/h	301 €/kg/h
Personalkosten	40 €/kg/h	40 €/kg/h	40 €/kg/h	63 €/kg/h
Katalysatorkosten	10 €/kg/h	10 €/kg/h	10 €/kg/h	10 €/kg/h
Variable Betriebskosten				
Brennstoffkosten	86 €/kg/h	86 €/kg/h	86 €/kg/h	86 €/kg/h
Hilfsstoffe + Entsorgung	17 €/kg/h	17 €/kg/h	17 €/kg/h	17 €/kg/h
Stromkosten	-	-	36 €/kg/h	755 €/kg/h
Emissionen	33 €/kg/h	202 €/kg/h	26 €/kg/h	35 €/kg/h

Die Stromgestehungskosten für die beiden Betriebsmodi (A) und (C) über den CO₂-Zertifikatpreisen sind in Abbildung 46 dargestellt. Im Modus (A) beträgt der Gestehungspreis 145 €/MWh, wenn CO₂-Zertifikatpreis kostenfrei zur Verfügung stehen. Mit steigende CO₂-Zertifikatpreisen steigt der Gestehungspreis linear an. Im Modus (C) ist der Gestehungspreis bei kostenfreier Zertifikatzuteilung mit 119 €/MWh niedriger als im Modus (A), steigt mit steigenden CO₂-Zertifikatpreisen im Vergleich aber schneller an. Bei einem CO₂-Zertifikatpreis von ca. 50 €/t schneiden sich die beiden Kurven.

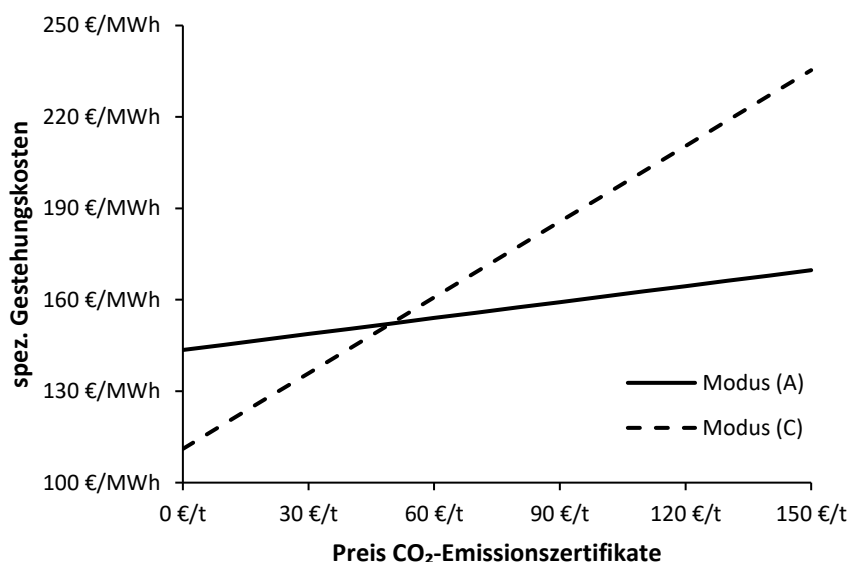


Abbildung 46 Stromgestehungskosten für die Betriebsmodi (A) und (C) in Abhängigkeit der CO₂-Zertifikatepreise

Der durchschnittliche Strompreis lag in 2019 bei 37,70 € [115] und damit deutlich unter den notwendigen Preis, um die Polygenerationsanlage kostendeckend betreiben zu können. Beim

derzeitigen Preis für CO₂-Emissionszertifikate von ca. 24 €/t [116] wäre zudem eine Stromerzeugung ohne CO₂-Abscheidung in der Polygenerationsanlage zu bevorzugen. Erst ab einem CO₂-Preis von ca. 50 €/t, entsprechend dem Schnittpunkt der beiden Geraden, ist eine CO₂-Abscheidung für das untersuchte Konzept ökonomisch sinnvoll. Neben den Erlösen für den produzierten und vermarkteten Strom kann auch die bereitgestellte Leistungskapazität vermarktet werden. Im deutschen Strommarkt ist das derzeit über den Regelenergiemarkt sowie den Intraday Spotmarkt an der Strombörse möglich. Darüber hinaus wird die Einführung eines sogenannten Kapazitätsmarktes, auf dem Kraftwerks- und Verbraucherleistungen als Leistungskapazität für den Ausgleich für Über- oder Unterangebot an Strom vermarktet werden können, immer wieder diskutiert [117].

In Abbildung 47 ist analog zur Stromproduktion der Methanolgestehungspreis über dem Bezugsstrompreis für die Betriebsmodi (D), ohne Elektrolyse, und (F), mit Elektrolyse, dargestellt. Dabei wurde für CO₂-Emissionszertifikate einen Preis von 30 €/t angenommen. Die Gestehungskosten in beiden Betriebsmodi erhöhen sich mit steigendem Strombezugspreis, wobei der Gestehungspreis bei der Verwendung der sehr stromintensiven Elektrolyse deutlich schneller steigt. Bei einem Strompreis von ca. 6 €/MWh sind die Gestehungskosten in beiden Anlagen gleich. Beim mittleren Strompreis von 2019 betragen die Methanolgestehungskosten ca. 540 €/t und liegen damit etwa 70 % oberhalb des mittleren Marktpreises in 2019 (ca. 315 €/t). Erst bei einem negativen Strompreis von ca. -20 €/MWh liegt der Preis bei Verwendung der Elektrolyse beim mittleren Marktpreis von 2019. Ohne die Elektrolyse kann der mittlere Marktpreis für Methanol im betrachteten Bereich des Strombezugspreises nicht erreicht werden.

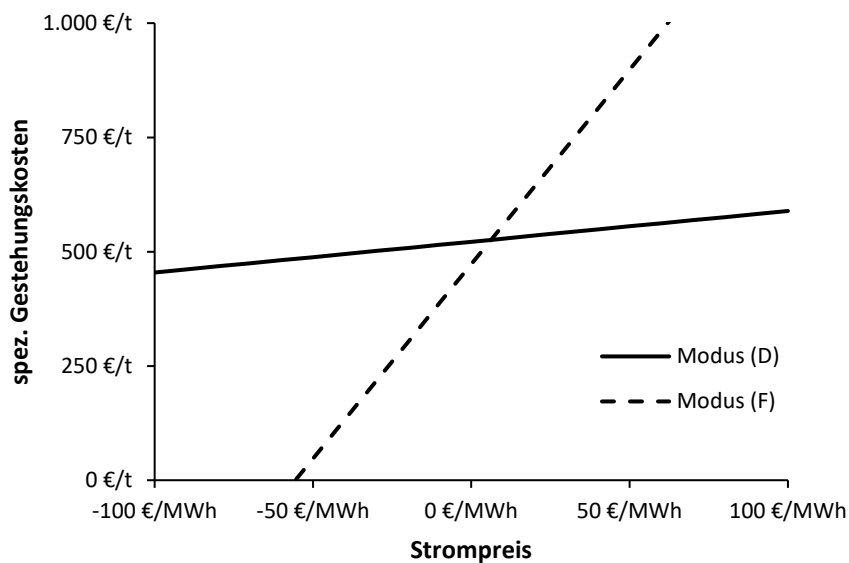


Abbildung 47 Methanol-Gestehungskosten für die Betriebsmodi (D) und (F) in Abhängigkeit vom Strompreis

Ein Strompreis, der dauerhaft unterhalb von 6 €/MWh liegt und somit eine Anlage mit Elektrolyse bevorzugen würde, ist unwahrscheinlich. Es wurde daher untersucht, welcher Strompreis mit welcher Häufigkeit unterschritten werden muss, damit sich eine Polygenerationsanlage mit integrierter Elektrolyse gegenüber einer Anlage ohne Elektrolyse rentiert. Eine Polygenerationsanlage, die mit einer Elektrolyse ausgestattet ist, wird nicht durchgängig im Betriebsmodus (F) operieren. Vielmehr wird der Elektrolysebetrieb dem Strompreis folgen: bei niedrigen oder negativen Strompreisen wird sie zu- und bei steigenden Strompreisen wieder ausgeschaltet. Diese Grenze liegt beim untersuchten Prozessmodell sowie einem CO₂-Preis von 30 €/t bei einem Strompreis von 39 €/MWh. Je seltener die Elektrolyse betrieben wird, desto größer muss in diesen Betriebspunkten der ökonomische Vorteil gegenüber einem Betrieb ohne Elektrolyse sein, damit sich ein Anlagenkonzept mit Elektrolyse rentieren kann. In Abbildung 48 ist dieser Zusammenhang dargestellt. Der Strompreis muss mit der gezeigten Häufigkeit im Durchschnitt unterhalb der jeweiligen Strompreise liegen. Das heißt der durchschnittliche Strompreis muss beispielsweise über 50 % der Zeit im Durchschnitt unterhalb von -8 €/MWh oder über 25 % der Zeit im Durchschnitt unterhalb von -37 €/MWh liegen. Aktuell liegen die minimalen stündlichen Börsenstrompreise üblicherweise bei mehr als 10 €/MWh mit einzelnen Ausreißern nach unten [118]. Eine Polygenerationsanlage mit Elektrolyse ist daher am derzeitigen Markt gegenüber einer Anlage ohne Elektrolyse im Nachteil. Dies kann sich mit sinkenden und stärker fluktuierenden Strompreisen zum Vorteil einer Elektrolyseanlage ändern.

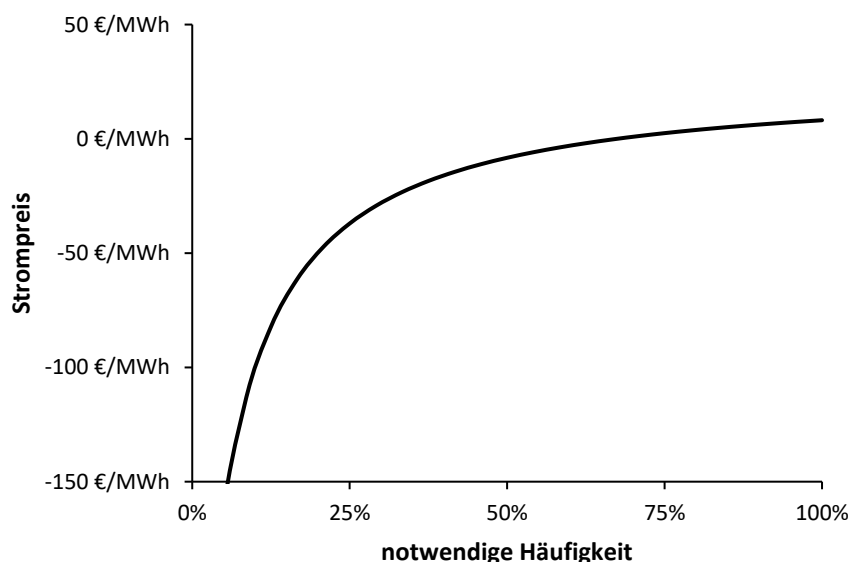


Abbildung 48 Zusammenhang zwischen Strompreis und notwendiger Häufigkeit des Strompreises für ein rentables Polygenerationskonzept mit Elektrolyse

Bei einer Polygenerationsanlage hängt die Entscheidung, welches Produkt zu einem bestimmten Zeitpunkt produziert werden soll, vom zu erwartenden Ertrag ab. Produkte in der

betrachteten Polygenerationsanlage im Sinne der ökonomischen Bewertung sind Strom, Methanol und CO₂. In Bezug auf CO₂ wird der Ertrag als Einsparung an Kosten für Emissionszertifikate definiert. Die Einsparung entsteht aufgrund verminderter Emissionskosten durch die Abscheidung von CO₂ zur Verpressung und Lagerung. Wenn vereinfacht angenommen wird, dass bei Nennlast des Vergasers sowie der anderen nicht-flexiblen Prozessschritte die Betriebskosten der Anlage konstant sind, gilt für die Berechnung des Ertrag E für den Zeitraum t Gleichung (52). Dabei sind π_{Strom} , π_{MeOH} und π_{CO_2} die am Markt erzielbaren Preise für Strom, Methanol bzw. CO₂.

$$E = (P_{el} \pi_{\text{Strom}} + \dot{m}_{\text{MeOH}} \pi_{\text{MeOH}} + \dot{m}_{\text{CO}_2} \pi_{\text{CO}_2}) t \quad (52)$$

Die Entscheidung, welcher Betriebsmodus bei einer bestimmten Preissituation vorteilhaft ist, kann durch Vergleichen der Erträge erfolgen. Dabei existiert für je zwei Betriebsmodi ① und ② eine Grenzkurve, bei der beide Modi den gleichen Ertrag erwarten lassen. Diese Grenzkurve kann unter den getroffenen Annahmen mittels der Geradengleichung (53) beschrieben werden. Die entsprechenden Geraden können für jede Kombination aus je zwei Betriebsmodi erstellt und mit realen Marktdaten verglichen werden.

$$\underbrace{\frac{\pi_{\text{MeOH}}}{\pi_{\text{CO}_2}}}_y = \frac{(P_{el,②} - P_{el,①})}{\underbrace{(\dot{m}_{\text{MeOH},①} - \dot{m}_{\text{MeOH},②})}_m} \times \underbrace{\frac{\pi_{\text{Strom}}}{\pi_{\text{CO}_2}}}_x - \frac{(\dot{m}_{\text{CO}_2,①} - \dot{m}_{\text{CO}_2,②})}{\underbrace{(\dot{m}_{\text{MeOH},①} - \dot{m}_{\text{MeOH},②})}_n} \quad (53)$$

Um eine Aussage über die zu erwartenden Betriebsmodi treffen zu können, wurden historische Marktdaten ausgewertet und als Grundlage für die technoökonomische Bewertung genutzt. In Abbildung 49 sind für den Zeitraum von Januar 2015 bis Juli 2020 die monatlichen Mittelwerte der Preise für Methanol, CO₂-Emissionszertifikate und Strom im Großhandel an der EEX²¹-Strombörse dargestellt. Außerdem sind für die CO₂-Emissionszertifikate sowie Strom die Standardabweichungen vom monatlichen Mittelwert gestrichelt eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass sich die Preise im betrachteten Zeitraum stark verändern und eine hohe Volatilität aufweisen. Insbesondere der Strompreis schwankt im Tages- und Wochenverlauf erheblich. In Abbildung 50 ist beispielhaft der Großhandelspreis für Strom auf Stundenbasis für die Kalenderwochen 22 und 23 im Jahr 2020 dargestellt. Es ist zu sehen, dass der Strompreis innerhalb von wenigen Tagen von deutlich über 50 €/MWh auf negative Strompreise von ca. -50 €/MWh fallen kann, ausgelöst durch ein kurzfristig starkes Überangebot an Strom.

²¹ European Energy Exchange

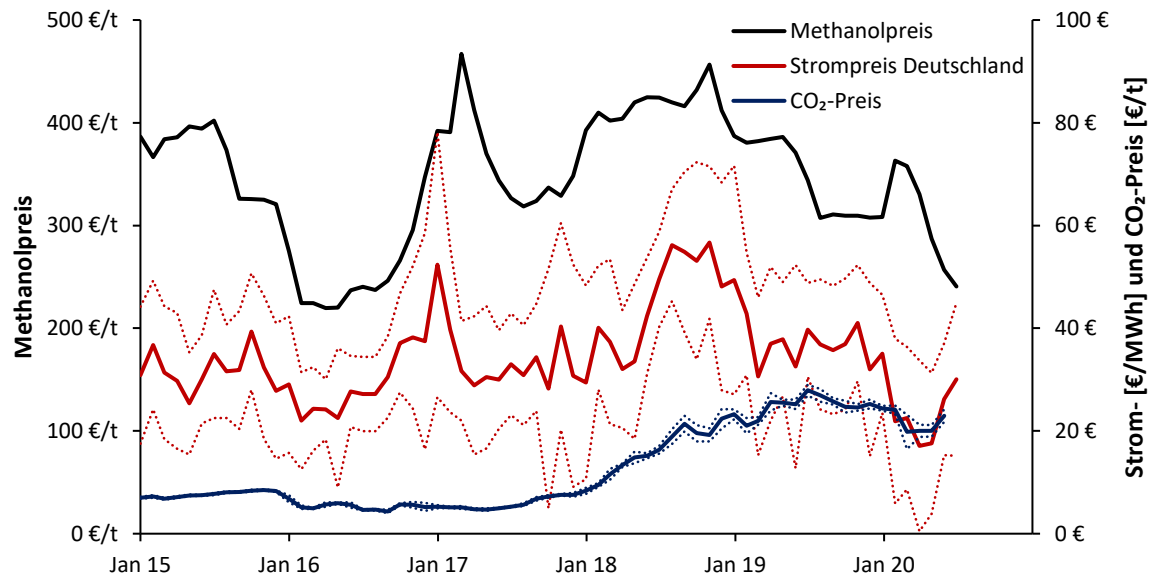


Abbildung 49 Entwicklung der monatlichen Mittelwerte für Methanolpreis [119, 120], Großhandelsstrompreis in Deutschland [115] sowie CO₂-Emissionszertifikaten [116] (Standardabweichung gepunktet)

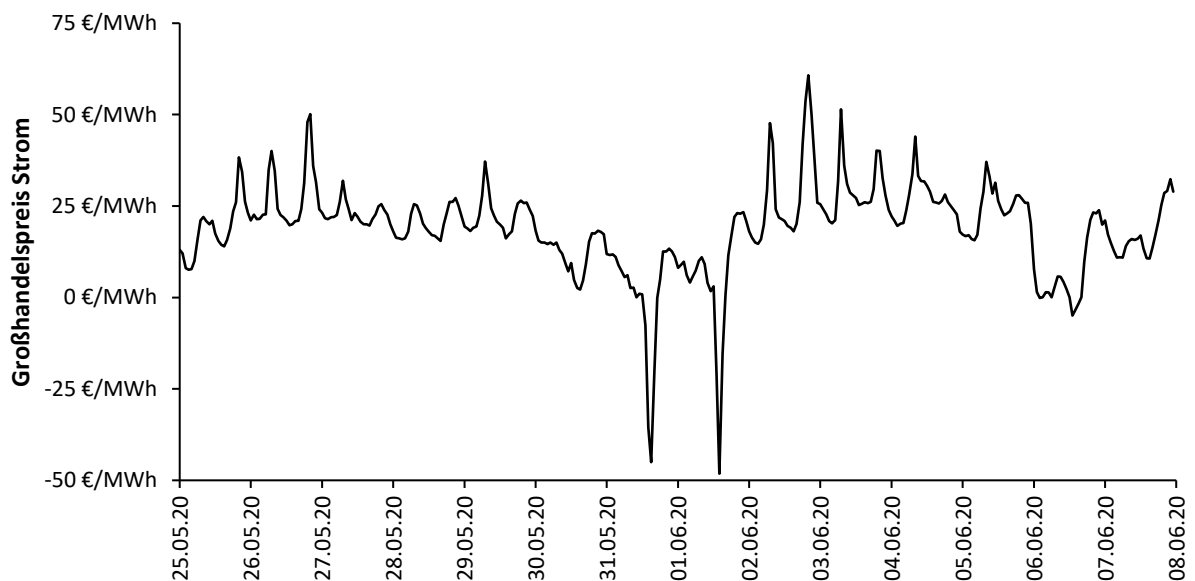


Abbildung 50 Stündlicher Großhandelsstrompreis KW22 und KW23 in 2020 [115]

Für die Bewertung der Grenzkurven der Betriebsmodi-Kombinationen müssen die Marktdaten als Preisverhältnis von Methanol und CO₂ über dem Preisverhältnis von Strom und CO₂ visualisiert werden. Dies ist in Abbildung 51 inklusive der Standardabweichungen der jeweiligen Preisverhältnisse auf Monatsbasis für den betrachteten Zeitraum erfolgt. Insbesondere die hohe Volatilität des Strompreises erzeugt dabei eine große Streubreite des Preisverhältnisses von Strom zu CO₂. Die Datenpunkte gruppieren sich um eine gedachte Gerade durch den Ursprung, verursacht durch ein gleichbleibendes Preisverhältnis von Methanol zu Strom bei gleichzeitig steigendem CO₂-Preis. Teurere CO₂-Zertifikate würden folglich zu Datenpunkten näher am Ursprung führen. Steigende Methanol-Preise führen zu

nach oben verschobenen Datenpunkten und wachsende Strompreise zu nach rechts verschobenen Datenpunkten.

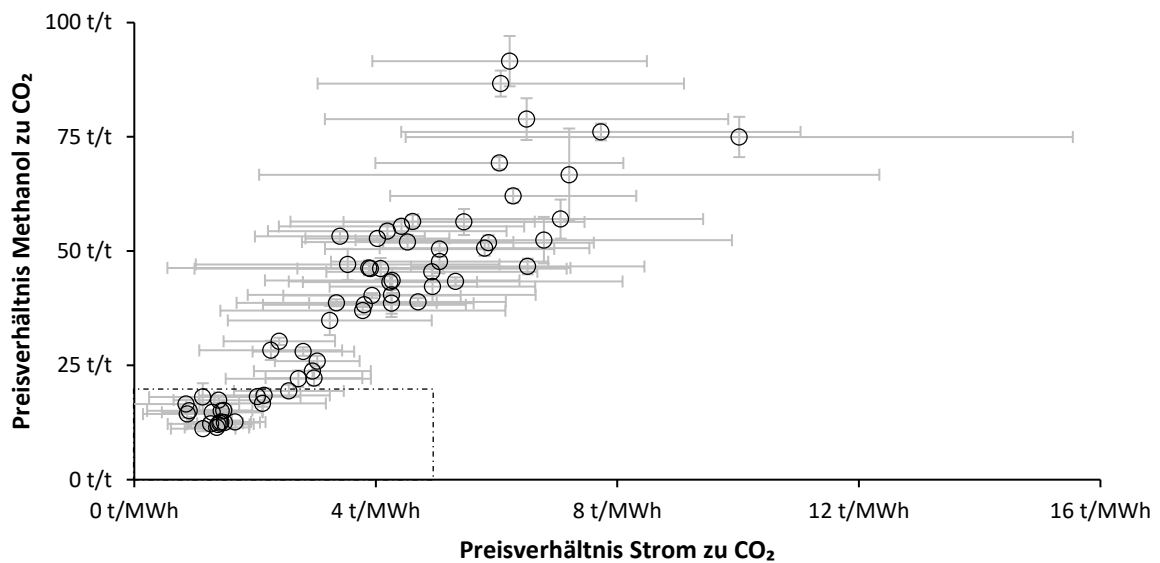


Abbildung 51 Monatliches Preisverhältnis (2015 bis 2020) von Methanol (€/t) und CO₂ (€/t) über Preisverhältnis von Strom (€/MWh) und CO₂ (€/t) mit Standardabweichung

Für den in Abbildung 51 gestrichelten Bereich sind in Abbildung 52 die Grenzkurven der betrachteten Betriebsmodi eingetragen und begrenzen Bereiche im Diagramm, in denen ein bestimmter betrachteter Modus zum höchsten Ertrag führt.

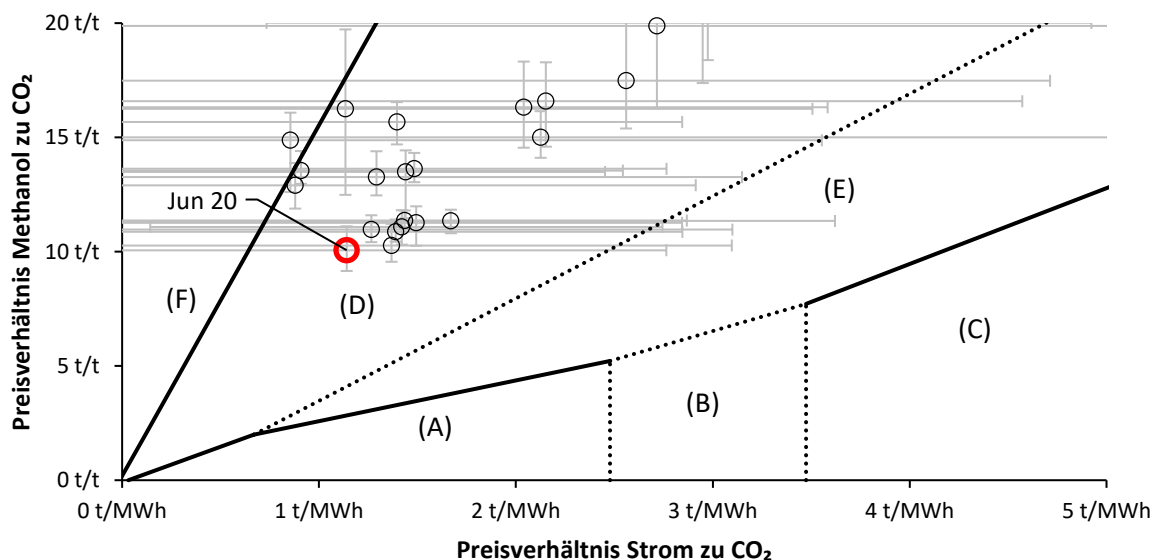


Abbildung 52 Grenzkurven der Betriebsmodi und historische mittlere Monatsdaten inklusive Maximal- und Minimalwerten

Grundsätzlich gibt es zwischen einigen Betriebsmodi graduelle Übergänge, bei denen langsam von einem Modus zum anderen gewechselt wird. Das betrifft die Umschaltung von reiner

Stromproduktion mit für die Methanolsynthese geeignetem Synthesegas (Modus (B)) zu einer parallelen Produktion von Methanol und Strom (Modus (D)) bis zu reiner Methanolproduktion (Modi (E)). Gleiches gilt für die Menge an abgeschiedenem CO₂, welche hier diskret in den Modi (A), (B) und (C) betrachtet wurde, grundsätzlich aber stufenlos zwischen den Modi gewählt werden kann. Diese graduellen Übergänge sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Nahe dem Ursprung bei hohen CO₂-Preisen würde die betrachtete Polygenerationsanlage für die Stromproduktion bei maximaler CO₂-Abscheidung genutzt werden. Mit steigendem Preisverhältnis von Strom zu CO₂, z. B. aufgrund von steigenden Strompreisen, wird die CO₂-Abscheidung reduziert und ab einem Preisverhältnis von ca. 3,5 t/MWh Strom ohne CO₂-Abscheidung produziert. Für höhere Preisverhältnisse von Methanol zu Strom wird zunächst die parallele Produktion beider Produkte und bei noch höheren Methanolpreisen die alleinige Produktion von Methanol vorteilhaft. Bei Preisverhältnissen von Strom zu CO₂ von weniger als ca. 2,5 t/MWh wechselt der optimale Betriebsmodus für steigende Methanolpreise direkt von der Stromproduktion mit maximaler CO₂-Abscheidung zur Methanolproduktion ohne graduellen Übergang, was eine parallele Anpassung der konvertierten Synthesegasmenge, der abgeschiedenen CO₂-Menge sowie ein schnelles Hochfahren der Synthese erfordert. Je geringer das Preisverhältnis wird, umso höher ist das optimale Verhältnis von Methanol zu Strom. Für sehr hohe Methanolpreise und sehr niedrige Strompreise wird grundsätzlich der Einsatz von Elektrolysewasserstoff gegenüber der Wassergaskonvertierung zu bevorzugen. Dieser Betriebsmodus setzt voraus, dass eine Elektrolyse bereits im Anlagenkonzept vorgesehen ist, was größere Investitionskosten bedeutet.

Zusätzlich sind in Abbildung 52 die historischen Preisverhältnisse als Monatsmittelwerte sowie die zugehörigen Maximal- und Minimalwerten dargestellt. Die aktuellsten Daten aus Juni 2020 sind zudem rot markiert. Bei der Bewertung der historischen Preisdaten muss berücksichtigt werden, dass der zugrundeliegende Methanolpreis für destilliertes Methanol gilt. Die Anlage in der betrachteten Form produziert jedoch lediglich mit Restwasser versetztes Rohmethanol, wodurch der zu erzielende Methanolpreis unter dem Marktpreis liegen wird. Auch basieren die angegebenen CO₂-Preise auf den Preisen der CO₂-Zertifikate, die neben der Abscheidung des CO₂ aus dem Prozess zusätzlich die Lagerkosten decken müssen. Die Mittelwerte der betrachteten historischen Daten liegen im Bereich der Methanolproduktion mittels Wassergaskonvertierung (Modus (D)) mit wenigen Ausnahmen unter Einsatz von Elektrolysewasserstoff (Modus (F)). Wenn zusätzlich die Maxima und Minima betrachtet werden, existieren außerdem Datenpunkte im Bereich der parallelen Produktion von Methanol und Strom (Modus (E)). Eine reine Stromproduktion wäre bei den historischen Preisen zu

keinem Zeitpunkt vorteilhaft gewesen. Es ist jedoch zu erwarten, dass sich die Situation in Zukunft ändert, da höhere CO₂-Preise erforderlich sind, um das 1,5 °C-Ziel erreichen zu können. So gehen Stiglitz et al. von einem notwendigen CO₂-Preis von mindestens 40–80 US\$/t in 2020 und 50–100 US\$/t in 2030 aus [121]. Außerdem zeigen Modellrechnungen von Rintamäki et al. [122], dass ein steigender Anteil an Stromerzeugung mit Windkraftanlagen und Photovoltaik die Volatilität des Strompreises weiter erhöhen könnte. Diese Entwicklungen würden dazu führen, dass die Polygenerationsanlage häufiger von Methanolproduktion (Modi (D) und (E)) zu reiner Stromproduktion mit maximaler CO₂-Abscheidung wechseln würde.

4.3 Forschungs- und Optimierungsfelder

Grundsätzlich zeigen die Untersuchungen, dass das betrachtete Polygenerationskonzept Strom mit einem hohen Wirkungsgrad bereitstellen kann, vergleichbar mit konventionellen Kohlekraftwerken. Dies gilt gleichermaßen für Betriebsmodi mit und ohne CO₂-Abscheidung. Bei der Methanolsynthese kann ebenfalls ein wesentlicher Teil des eingesetzten Kohlenstoffs im Produkt und in einem reinen CO₂-Strom erhalten werden. Im derzeitigen Marktumfeld ist die Polygenerationsanlage mit Braunkohle als Einsatzstoff, sowohl bei Realisierung mit einer Elektrolyse als auch beim Konzept ohne Elektrolyse, nicht konkurrenzfähig. Die Gestehungskosten von Strom und Methanol liegen jeweils deutlich über dem derzeit am Markt erzielbaren Preisen. Ohne zusätzliche Preisanreize oder ordnungspolitische Vorgaben ist der Ansatz derzeit nicht rentabel. Die Auswertung der historischen Preisdaten der letzten fünf Jahre hat gezeigt, dass die Anlage die meiste Zeit zur Produktion von Methanol verwendet werden würde. Bei kurzfristigen Nachfragespitzen für Strom und entsprechend hohen Preissignalen wäre die Anlage in Betriebsmodi zur parallelen Produktion von Strom und Methanol gewechselt. Falls sich die Entwicklung der CO₂-Preise fortsetzt und diese weiter steigen, würde eine Anlage entsprechend des Polygenerationskonzepts bei schwankenden Strompreisen zwischen der reinen Methanolproduktion und der Produktion von Strom bei maximal möglicher CO₂-Abscheidung wechseln. Falls zudem der Anteil an negativen Strompreisen im Tagesverlauf steigt, wäre ein häufigerer Wechsel zwischen Betrieb der Wassergaskonvertierung und einer Elektrolyse zur Bereitstellung des Synthesegases für die Methanolsynthese zu erwarten. Das Polygenerationskonzept würde damit vornehmlich der stofflichen Nutzung von Einsatzstoffen bzw. Energieträgern dienen und lediglich im Ausnahmefall, bei hohem Strombedarf bzw. hohem Strompreis zur Stromerzeugung genutzt.

Aus dieser technoökonomischen Bewertung des Polygenerationskonzepts lassen sich Forschungs- und Optimierungsfelder ableiten, die bei der Konzeption einer Pilotanlage berücksichtigt werden sollten. Diese Fragestellungen werden im Folgenden erläutert.

Die durchgeführten Untersuchungen basieren auf Braunkohle als Einsatzstoff. Dieser Rohstoff ist in Deutschland in großen Mengen verfügbar und aufgrund seiner hohen Reaktivität gut für die Vergasung im HTW-Vergaser geeignet. Da es sich jedoch um einen fossilen Brennstoff handelt, fallen jegliche CO₂-Emissionen unter den EU-Emissionshandel und müssen durch den Kauf von CO₂-Emissionszertifikaten ausgeglichen werden. Der Einsatz von Ersatzbrennstoffen, z. B. aus Kunststoffreststoffen, Biomasse oder biogenen Reststoffen, erlaubt es die Netto-CO₂-Emissionen zu senken. Bei der Verwendung von reststoffbasierten Ersatzbrennstoffen können unter Umständen die Brennstoffkosten zusätzlich gesenkt werden, da für die Verwertung der Reststoffe Entsorgungserlöse erzielt werden können. Zudem erlaubt der Einsatz von Reststoffen im Polygenerationskonzept den Einstieg in die Kohlenstoffkreislaufwirtschaft.

Mit dem Wechsel des Einsatzstoffes ergeben sich jedoch technische Fragestellungen, die vor einem kommerziellen Einsatz zu untersuchen sind. Zunächst hat die Brennstoffcharakteristik, vornehmlich Heizwert, Ascheanteil, Ascheschmelzverhalten, Anteil an Flüchtigen sowie Partikelgrößenverteilung und Dichte einen großen Einfluss auf den Betrieb des Vergasers. Für die Gasreinigung ist insbesondere das Verhältnis von Wasserstoff zu CO im produzierten Synthesegas, die Brennstoffheterogenität sowie der Anteil an Spurenelementen, die in der Gasreinigung entfernt werden müssen, von großer Relevanz. Ein verändertes H₂:CO-Verhältnis sowie Schwankungen in der Zusammensetzung stellen neue Herausforderungen an die Wassergaskonvertierung und die Sauergaswäsche, insbesondere an deren Regelungen. Zudem müssen die erzeugten Spurengase berücksichtigt und die notwendigen Änderungen an der Gasreinigung untersucht werden. Ersatzbrennstoffe können insbesondere einen höheren Chlorgehalt als Kohlen aufweisen. Auch führt der üblicherweise größere Anteil an Flüchtigen in der Brennstoffzusammensetzung zu einem größeren Teer- und Methananteil im Synthesegas.

Der Methangehalt im Rohgas ist für sich ein weiterer wichtiger Punkt, der für einen erfolgreichen Einsatz einer Polygenerationsanlage untersucht werden muss. Wie die technische Bewertung gezeigt hat, ist der Methananteil insbesondere bei der stofflichen Nutzung für den Wirkungsgrad und Kohlenstoffnutzungsgrad entscheidend. Eine Senkung des Methangehalts im Rohgas aus dem Vergaser oder durch Sekundärmaßnahmen im Heißgasfilter sind daher wichtige Forschungsziele.

Die Untersuchung der zu erwartenden Betriebsmodi hat gezeigt, dass ein regelmäßiger Wechsel zwischen stofflicher und energetischer Nutzung des Synthesegases zu erwarten ist. Dieser Wechsel stellt hohe Anforderungen an die Flexibilität einiger Anlagenteile. Zunächst muss die Wassergaskonvertierung mit stark wechselnden Gasmengen umgehen können, z. B. wenn vom Betriebsmodus (F) (Methanolherstellung bei Verwendung der Elektrolyse) auf Betriebsmodus

(D) (Methanolherstellung bei Verwendung der Wassergaskonvertierung) oder von Betriebsmodus (D) auf Betriebsmodus (A) (Stromerzeugung mit maximaler CO₂-Abscheidung) umgeschaltet wird. Ein Wechsel des Betriebspunkts geht mit einer Veränderung der trockenen Gasmenge einher, die auf alle nachgeschalteten Anlagenteile Einfluss hat. Zusätzlich wird die Sauergaswäsche in besonderem Maß belastet, da die Wassergaskonvertierung den CO₂-Anteil im Synthesegas beeinflusst. Beim Wechsel des Produkts kommt es letztlich auch zu einer hohen dynamischen Belastung des nachgeschalteten Methanolsyntheseprozesses sowie des synthesesegasgefeuerten GuD-Prozesses.

Die Konkurrenzfähigkeit des Polygenerationskonzepts muss gesteigert werden. Das kann grundsätzlich durch eine Reduktion der Investitionen als auch der Betriebskosten erreicht werden. Beides kann durch Optimierung an der Anlage oder den Einsatz neuer Technologien erfolgen und sollte bei weiteren Forschungen und Untersuchungen berücksichtigt werden. Im folgenden Kapitel wird die Konzeption einer Gasreinigung im Pilotmaßstab vorgestellt, die als wesentliches Ziel die Untersuchung der angesprochenen Optimierungsmöglichkeiten hat.

5 Pilotanlage

Die Untersuchung des Polygenerationskonzepts erfolgt an einer bestehenden Pilotversuchsanlage zur HTW-Vergasung, die um die notwendigen Gasreinigungsschritte sowie einen Syntheseteststand erweitert wird. Die HTW-Versuchsanlage wurde in enger Zusammenarbeit mit Thyssen Krupp Industrial Solutions durch Umbau einer bestehenden Wirbelschichtfeuerung errichtet und im Jahr 2015 in Betrieb genommen [32]. An dieser Anlage wurden bereits mehrere Kampagnen zur Vergasung von Braun- und Steinkohle sowie zur Co-Vergasung von Reststoffen durchgeführt [32, 123]. Die Messungen aus diesen Kampagnen wurden für die vorliegende Arbeit in Bezug auf die auslegungsrelevanten Größen für die Gasaufbereitung ausgewertet. Weitere Auslegungsbedingungen ergeben sich aus den Anforderungen des Syntheseteststandes sowie aus den Versuchen, die an der Polygenerationspilotanlage durchgeführt werden sollen.

Dieses Kapitel gibt zunächst Auskunft über die technischen Spezifikationen der HTW-Anlage, welche im Rahmen der Promotion für Pilotversuche verwendet wurde. Es werden die Ergebnisse von zwei Pilotversuchskampagnen im HTW-Vergaser präsentiert, welche nach einem Umbau des HTW-Vergasers im Jahr 2018 durchgeführt wurden. Danach wird die Konzeption und Dimensionierung der neuen Gasaufbereitung im Pilotmaßstab beschrieben und die geplanten Untersuchungen, die sich aus den Ergebnissen von Kapitel 4 ergeben, sowie die hierfür notwendigen Vorbereitungen in den einzelnen Prozessschritten erläutert.

5.1 HTW-Vergaser

Am Institut für Energiesysteme und Energietechnik der Technischen Universität Darmstadt wird seit 2015 ein atmosphärischer 500 kW_{th} HTW-Vergaser betrieben. Das Prozessfließbild der Anlage ist in Abbildung 53 zu sehen.

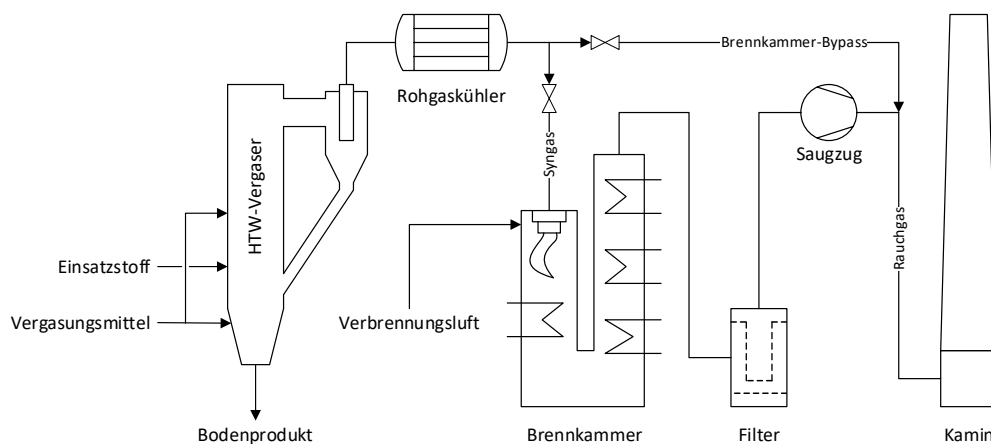


Abbildung 53 Fließbild der HTW-Pilotanlage

Die Anlage besteht aus einer stationären Wirbelschicht, einem Doppel-Ovalrohr-Rohgaskühler, einer Brennkammer zum Umsetzen des Vergaserproduktgases, einem sich anschließenden Schlauchfilter, einem Saugzug und einem Kamin. Der HTW-Vergaser ist an industrielle HTW-Vergaser angelehnt. Die Innenkontur des ausgemauerten Reaktors ist in Abbildung 54 dargestellt.

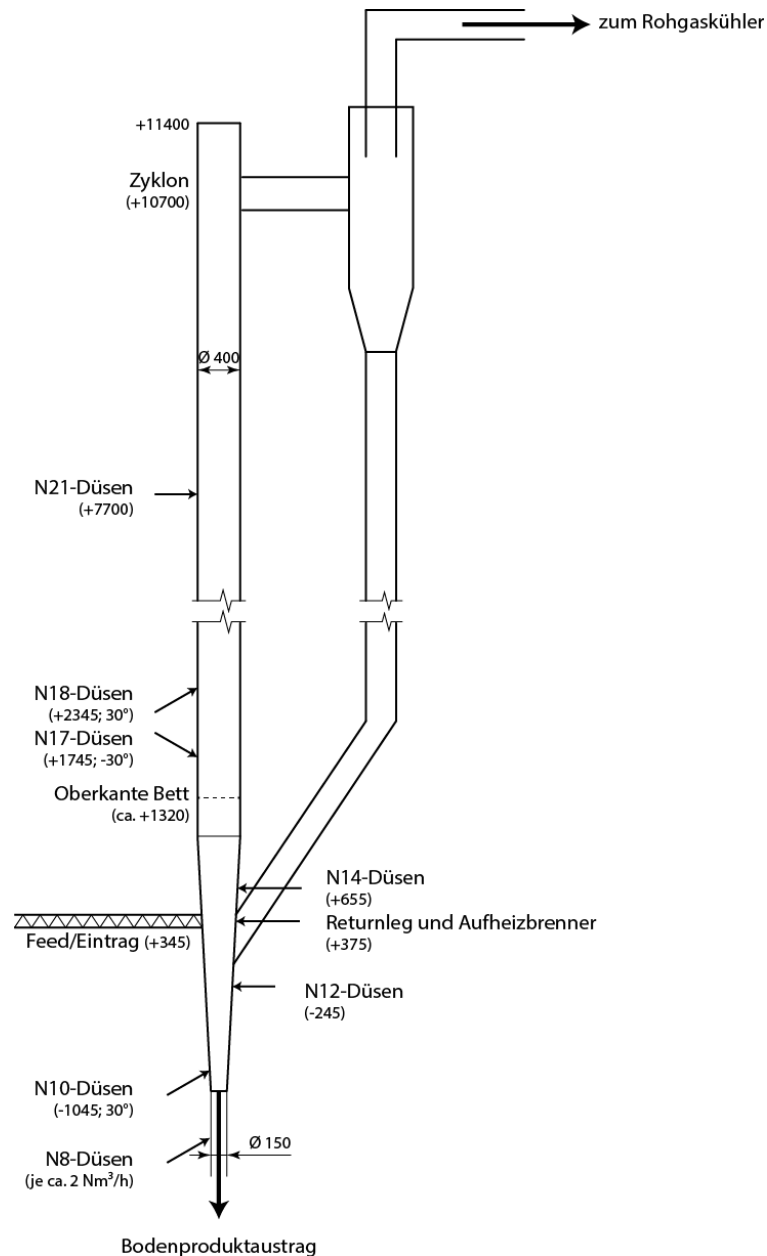


Abbildung 54 Schema des HTW-Reaktors in der Pilotanlage

Der Reaktor besitzt eine Höhe von ca. 12,5 m sowie einen Innendurchmesser von 400 mm. Die untersten 2 m des Reaktors sind konisch auf einen Durchmesser von 150 mm zulaufend ausgeführt. Der Betrieb des Reaktors ist bis 1200 °C möglich, wenn es der Einsatzstoff zulässt. Die Vergasungsmittel O₂, Dampf und CO₂ werden individuell vorgewärmt und dem Reaktor über sieben Düsenebenen zugeführt. Mittels dieser kann im Reaktor eine definierte Bett- und

Nachvergasungszone ausgebildet werden. Die unterste Ebene (N8), bestehend aus zwei Düsen, ist am Auslass des Konus positioniert und liefert CO₂ als Sperrgas zum Abschluss des Bodenproduktaustragssystems. Die drei Düsen der darüber folgenden Düsenebene N10 dienen der Basisfluidisierung des Betts mittels CO₂ oder Dampf. Die Ebenen N12 und N14 sind im oberen Bereich des Konus angeordnet. Sie bestehen aus jeweils drei Zweistoffdüsen, wie sie auch in kommerziellen Anlagen eingesetzt werden. Über dem Zentralkanal der Zweistoffdüsen wird der O₂ in das Bett injiziert. Über den Ringspalt wird der Sauerstoffstrom mit einem Dampfschleier umhüllt, um Überhitzung der Düsen Spitze und einen Rückbrand in das Sauerstoffsystem zu verhindern. Im zylindrischen Teil des Reaktors, oberhalb der Bettzone, ist die Düsenebene N17 angeordnet. Diese besteht ebenfalls aus Zweistoffdüsen, die um 30° nach unten angewinkelt sind. Durch Zugabe von O₂ und Dampf kann hier die Betthöhe limitiert werden. Es folgt die Düsen Ebenen N18, deren drei Zweistoffdüsen im 30°-Winkel nach oben zeigen und O₂ sowie Dampf für die Nachvergasungszone zur Verfügung stellen. Im oberen Bereich des Reaktors befindet sich noch die N21-Düsenebene mit einer Einstoffdüse. Über diese kann bei Bedarf Wasser zum Quenchen hinzugegeben werden, um die Reaktortemperatur am Kopf zu kontrollieren. Vom Kopf wird das Vergaserproduktgas in den Zyklon geleitet. Dort werden Asche- und Brennstoffpartikel abgeschieden und über die Falleitung zurück in die Bettzone geführt. Das Gas verlässt den Zyklon in Richtung des Rohgaskühlers.

Der Brennstoff wird aus einem Brennstoffsilo, Edelstahl-Containern oder Bigbags über eine Wiegestation mittels einer Förderschnecke dem Reaktor zugeführt. Der Bodenproduktaustrag aus dem Reaktorkonus erfolgt mit zwei gekühlten Schneckenförderern in einen Bodenproduktbehälter, der während der Versuche periodisch geleert wird. Dem Reaktor schließt sich nach dem Zyklon ein Rohgaskühler in waagerechter Doppel-Ovalrohr-Ausführung der Firma Schmidt'sche Schack an. Der Rohgaskühler mit einer Länge von 6,4 m besitzt vier Rohre mit einem Innendurchmesser von 70 mm und einer Wärmeüberträgerfläche von insgesamt 5,63 m². Der Rohgaskühler ist in der Pilot-Anlage, entgegen der üblichen Ausführung in kommerziellen Anlagen, nicht als Verdampfer sondern als Kühler ausgeführt. Das Kühlwasser wird von einem 28 bar Kühlsystem bei 205 °C bereitgestellt. Das Synthesegas wird hier von ca. 900 °C bis 950 °C auf ca. 350 °C abgekühlt. Das gekühlte Synthesegas wird dann in die Brennkammer geleitet und dort abgefackelt, gekühlt, mittels Staubfilter von Partikeln befreit und als unbedenkliches Rauchgas über den Kamin emittiert.

5.1.1 Messtechnik

Der HTW-Pilotvergaser ist mit Messtechnik ausgestattet, um die Vergasung von verschiedenen Einsatzstoffen bei verschiedenen Betriebsbedingungen auswerten zu können. Die Daten der

Messungen werden mit einer Abtastrate von 0,2 Hz im Prozessleitsystem gespeichert. Für die Überwachung von Druck- und Temperatur im Reaktor ist dieser über die gesamte Höhe mit einer Vielzahl an Transmittern ausgestattet. Außerdem werden Druck und Temperatur in den Ringleitungen für die Vergasungsmittel, vor den einzelnen Düsen sowie im Rohgastrakt von Reaktorausstritt bis nach dem Rohgaskühler überwacht.

Für die Regelung der eingehenden Vergasungsmittel O_2 und CO_2 in die einzelnen Düsenebenen werden Massendurchflussregler verwendet. Den O_2 -Reglern sind zusätzlich Schwebekörperdurchflussmesser zur Überwachung der korrekten Funktion der Regler nachgeschaltet. Die Dampfmenge für die Düsenebenen wird über Regelkreise, bestehend aus Schwebekörperdurchflussmesser und Regelventilen, eingestellt. Hier ist ebenfalls je Düsenebene ein weiterer Schwebekörperdurchflussmesser zur Überwachung der Funktion nachgeschaltet. Zusätzlich wird die Gesamtmenge der Vergasungsmittel, die in die Anlage eingebracht werden, über je ein Schwebekörperdurchflussmesser am Eingang der Ringleitungen für O_2 , CO_2 und Dampf erfasst und aufgezeichnet. Die Messungen können mittels der Druck- und Temperaturdaten aus den Ringleitungen korrigiert werden. Im Fall von CO_2 erfasst die Gesamtdurchflussmessung in der Ringleitung neben der Gasmenge auf den Düsenebenen auch die Menge an Spülgas für die Druckmessungen, für Sperrgas am Reaktor sowie für das Kohleeintrags- und Bodenproduktaustragssystem. Diese Spülmengen sind ansonsten nicht über digitale Messtechnik überwacht und werden auch nicht im Prozessleitsystem aufgezeichnet. Die Erfassung des Kohleeintrags erfolgt über eine verwogene Dosierstation. Das gleiche Prinzip wird für den Bodenproduktaustrag verwendet. Der Bodenproduktbehälter steht hierzu auf einer Durchfahrwaage. Bei beiden Feststofffördersystemen kommt ein Schneckenförderer mit festen Drehzahlen über die einzelnen Versuchspunkte zum Einsatz.

Die Zusammensetzung des erzeugten Synthesegases wird während der Versuche durch mehrere Online-Gasanalytoren untersucht. Für die Bestimmung der Gasfeuchte wird ein Psychrometer eingesetzt. Die weiteren Hauptkomponenten des Synthesegases werden mittels nicht-dispersiver Infrarotphotometer (CO_2 , CO , CH_4) und Wärmeleit-Analysatoren (H_2) nach einer Trocknung des Gases mittels Kältefalle bestimmt. Des Weiteren ist ein magnetomechanischer Sauerstoffanalysator angeschlossen, um den Sauerstoffgehalt während der Versuche zu überwachen und ein zündfähiges Gemisch nach dem Rohgaskühler zu vermeiden. Die Menge des erzeugten Synthesegases wird mittels Venturirohr ermittelt. Die notwendige Dichteberechnung für das Synthesegas im Venturirohr erfolgt auf Grundlage der ermittelten Gaszusammensetzung durch die Online-Gasanalytik sowie Druck- und Temperaturtransmittern stromaufwärts der Venturimessung. Zusätzlich wurde bei der Auswertung der Synthesegasstrom über die Wasserstoffbilanz sowie die Sauerstoffbilanz ermittelt, unter der

Annahme, dass Wasserstoff und O₂ vollständig in die Gasphase übergehen und in Form von CO₂, CO, CH₄, H₂ und H₂O mit der Gasanalyse detektiert werden. Grundsätzlich ist bei der Vergasung auch die Ermittlung des Synthesegasstroms mittels C-Bilanz möglich. In den hier vorgestellten Versuchen wurde diese Bilanzierung jedoch nicht durchgeführt, da keine Analytik für die Staubbeladung des Synthesegases im Einsatz war. Durch den in der Bilanz fehlenden Staubgehalt im Synthesegas wäre diese Bilanzierung mit einem sehr großen systematischen Fehler verbunden.

Die Auswertung der Versuche erfolgte im Wesentlichen auf der Grundlage der im Prozessleitsystem erfassten Messdaten. Die Rohdaten wurden über definierte Testzeiträume ausgewertet, indem Mittelwert und Standardabweichung berechnet wurden. Für alle Daten und Ergebnisse wurde eine Fehlerrechnung durchgeführt und dabei zwischen systematischen und zufälligen Fehlern unterschieden. Der zufällige Fehler wurde aus der Standardabweichung der Messdaten in den jeweiligen Testzeiträumen und der systematische Fehler aus der Dokumentation der Messgeräte ermittelt. Die Fehler der resultierenden Größen wurden mittels Fehlerfortpflanzung berechnet. Dabei wurde angenommen, dass die zufälligen Fehler normalverteilt sind. Die Beiträge zum Gesamtfehler wurden daher entsprechend Gleichung (54) als Summe der Quadrate der Einzelfehler berücksichtigt. Die systematischen Fehler wurden als Maximalfehler angenommen. Hier wurden die Gesamtfehler entsprechend Gleichung (55) als Summe der Beträge der Einzelfehler berücksichtigt.

$$u_y(u_{x_1}, u_{x_2}, \dots) = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1} u_{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} u_{x_2}\right)^2 + \dots} \quad (54)$$

$$u_y(u_{x_1}, u_{x_2}, \dots) = \left|\frac{\partial y}{\partial x_1} u_{x_1}\right| + \left|\frac{\partial y}{\partial x_2} u_{x_2}\right| + \dots \quad (55)$$

In Tabelle 20 sind die systematischen Fehler aller in der Anlage verwendeten Messsysteme zusammengefasst.

Tabelle 20 Messunsicherheiten der verwendeten Messgeräte

	Bezeichnung	Systematische Messunsicherheit
Widerstandsthermometer	PT100 Klasse B	$\pm (0,30\text{ }^{\circ}\text{C} + 0,005 \times \text{Messwert})$
Thermoelemente	Typ K, Klasse 1	$\pm \max(1,50\text{ }^{\circ}\text{C}; 0,004 \times \text{Messwert})$
Drucktransmitter	E&H PMC51	$\pm (0,157\% + 0,335\% \times \text{Messbereich})$
Differenzdrucktransmitter	Fuji FCK E&H PMD75	$\pm (0,1\% \times \text{Messbereich})$ $\pm (0,05\% \times \text{Messbereich})$
Wägezellen Kohleeintrag	HBM precix Z6FC3 200kg (3-fach)	$\pm 120\text{ g}$
Waage Bodenprodukt	Sartorius Durchfahrwaage IF	$\pm 100\text{ g}$
Infrarot-Photometer	ABB Uras26	$\pm (3,0\% \times \text{Messbereich})$
CO 0 – 40 Vol.-%		$\pm 1,2\text{ Vol.}\%$
CO ₂ 0 – 100 Vol.-%		$\pm 3,0\text{ Vol.}\%$
CH ₄ 0 – 5 Vol.-%		$\pm 0,15\text{ Vol.}\%$
Wasserstoff-Konzentration	ABB Caldos27	$\pm (4,5\% \times \text{Messbereich})$ $\pm 1,8\text{ Vol.}\%$
Feuchtemessung	Hygrophil H4230-12	$\pm 0,3\text{ Vol.}\%$
Durchflussmessung (Schwebekörper)	Krohne H250	bei >50% Durchsatz: $\pm (1,6\% \times \text{Messwert})$ bei <50% Durchsatz: $\pm (0,8\% \times \text{Messbereich})$
Durchflussmessung (MFC)	Bürkert 8626	$\pm (1,5\% \times \text{Messwert} + 0,3\% \times \text{Messbereich})$

Zusätzlich zur Online-Gasanalytik wurde in einer Versuchskampagne ein FTIR-Spektrometer²² verwendet, um das Rohgas zu untersuchen. Das Spektrometer deckt einen Wellenlängenbereich von 900 bis 4200 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 7,7 cm⁻¹ ab. Die optische Weglänge der Detektorkammer beträgt 250 cm. Für die Untersuchung des Synthesegases standen Referenzspektren für die in Tabelle 21 aufgelisteten Gase zur Verfügung. Eine Aussage zu den quantitativen Messunsicherheiten ist bei der FTIR-Analyse und der zugehörigen Software nicht möglich. Die Analysesoftware ermöglicht lediglich eine qualitative Aussage, inwieweit das gemessene Spektrum in den für die einzelnen Spezies definierten Auswertebereichen mit der Superposition aller Spektren und ermittelten Konzentrationen übereinstimmt. Dabei hat die

²² Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer

Vorauswahl der zu analysierenden Spezies sowie ihrer Auswertebereiche einen sehr großen Einfluss auf das Ergebnis.

Tabelle 21 Kalibrierbereiche der mit der FTIR detektierbaren Gase

	Summenformel	Messbereich
Wasserdampf	H ₂ O	0 – 40 Vol.-%
Kohlendioxid	CO ₂	0 – 40 Vol.-%
Kohlenmonoxid	CO	0 – 40 Vol.-%
Methan	CH ₄	0 – 5 Vol.-%
Ammoniak	NH ₃	0 – 1000 ppm
Benzol	C ₆ H ₆	0 – 1000 ppm
Carbonylsulfid	COS	0 – 100 ppm
Chlorwasserstoff	HCl	0 – 100 ppm
Cyanwasserstoff	HCN	0 – 100 ppm
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	0 – 100 ppm

Grundsätzlich ist die HTW-Pilotanlage zur Verwendung einer extraktiven Teer- und Staubmessung sowie für die Entnahme von Bodenproduktproben vorbereitet. Diese waren jedoch in den in dieser Arbeit betrachteten Versuchskampagnen nicht installiert bzw. im Fall der Bodenproduktentnahme aufgrund von Funktionsstörungen nicht durchgehend einsatzbereit. Die gezogenen Bodenproduktproben wurden nach den Versuchskampagnen entsprechend DIN 51718, DIN 51719 und DIN 51720 analysiert und die Proximate bestimmt.

5.1.2 Pilotversuche zur HTW-Vergasung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden zwei Versuchskampagnen an der HTW-Pilotanlage durchgeführt. Die Ergebnisse dienen zum einen der Validierung des Prozessmodells für den HTW-Vergaser. Zum anderen wurden so die Auslegungs- bzw. Randbedingungen für die nachgeschaltete Gasaufbereitung validiert, welche noch auf HTW-Versuchen den in 2018 durchgeführten baulichen Änderungen beruhen [123].

Die beiden Kampagnen wurden mit verschiedenen Kohlen durchgeführt. In der ersten Kampagne kam eine im WTA-Trockner getrocknete rheinische Kesselkohle zum Einsatz, die auch als Grundlage für die Prozessmodellierung in Kapitel 3 diente. In der zweiten Kampagne wurde eine kommerzielle Wirbelschichtbraunkohle, ebenfalls aus dem rheinischen Revier, verwendet, die sich im Wesentlichen durch eine andere Korngrößenverteilung, einen geringeren Asche- und Schwefelgehalt sowie einen höheren Heizwert auszeichnet. Die

Proximat- und Ultimatanalyse der beiden getrockneten Kohlen sowie ihr jeweiliger Heizwert sind in nachfolgender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 22 Analysen der beiden verwendeten Kohlen (Zusammensetzung in Massen-%) [124]

	WTA-Kohle	LEG-Kohle
Wasser	12,30 ± 0,30 %	10,60 ± 0,30 %
Asche	16,90 ± 0,20 %	3,40 ± 0,20 %
Flüchtige	37,89 ± 0,49 %	44,98 ± 1,17 %
Fester Kohlenstoff	32,91 ± 0,61 %	41,02 ± 1,22 %
C	56,70 ± 0,50 %	67,30 ± 0,50 %
H	3,95 ± 0,10 %	4,79 ± 0,10 %
O	18,52 ± 0,55 %	22,92 ± 0,55 %
N	0,70 ± 0,03 %	0,84 ± 0,03 %
S	0,90 ± 0,05 %	0,35 ± 0,05 %
Cl	0,030 ± 0,008 %	Keine Daten
Heizwert	18116 ± 123 kJ/kg	22678 ± 123 kJ/kg
Brennwert	19164 ± 479 kJ/kg	23862 ± 684 kJ/kg
Mittlere Partikelgröße (Sauter)	ca. 150 µm	ca. 1000 µm

5.1.3 Ergebnisse für die WTA-Kohle

Abbildung 55 gibt einen Überblick über die Versuchskampagne zur Vergasung von WTA-Kohle im HTW-Pilotvergaser im Januar 2019. Im Diagramm sind hierzu die Temperaturverläufe für die Bett- und die Nachvergasungszone sowie die Mauerungstemperatur des Reaktors dargestellt.

Der Reaktor wurde am 28.01.2019 gegen Mittag angefahren. Hierzu wurde der Reaktor zunächst mit elektrisch vorgewärmter Luft und im weiteren Verlauf mittels eines Propangasbrenners aufgeheizt. Nach Erreichen einer ausreichenden Temperatur im Reaktor begann am 29.01.2019 gegen 19:30 Uhr die Dosierung von Herdofenkoks (HOK) als Anfahrstoff. Die Zündung mittels O₂ bei der Verwendung von CO₂ als Vergasungsmittel erfolgt ca. 30 min später. Herdofenkoks wird bei HTW-Vergasern üblicherweise als Anfahrmaterial genutzt, da der sehr geringe Anteil an Flüchtigen die Gefahr von Teerbildung und Ablagerungen in noch kalten Anlagenteilen minimiert. Mittels des sich ausgebildeten Wirbelbetts wurde die Temperatur in der Bettzone homogenisiert und die Temperatur in der Nachvergasungszone durch Zugabe von O₂ und damit stattfindender partieller Oxidation von CO und H₂ weiter erhöht. In dieser Phase der Versuche steigt die Mauerungstemperatur im

Reaktor weiter an. Am 30.01.2019 gegen 8:00 Uhr erfolgte der Brennstoffwechsel auf WTA-Kohle. Diese wurde bis ca. 18:00 Uhr ausschließlich mit CO₂ und O₂ vergast. Kurz danach erfolgte die Einkopplung des Dampferzeugers und die Dampfvergasung der WTA-Kohle. Dies ist in Abbildung 55 durch einen Temperaturanstieg in Bett- und Nachvergasungszone erkennbar. Gegen 21:00 Uhr kam es zu einer Verblockung der Gasentnahmesonde für die Online-Gasanalytik. Der Reaktor musste daher aus Sicherheitsgründen zunächst inertisiert und das Problem behoben werden. Nachdem die Gasentnahmesonde repariert wurde, konnte am 31.01.2019 gegen 19:30 Uhr erneut mit dem Aufheizen begonnen werden. Gegen 13:30 Uhr am 01.02.2019 erfolgte die Zündung des Vergasers mit HOK und weitere 12 h später das Umlasten auf WTA-Kohle. Die WTA-Vergasung erfolgte über ca. 20 h, bis eine technische Störung im Abgastrakt das Abfahren der Anlage erforderte.

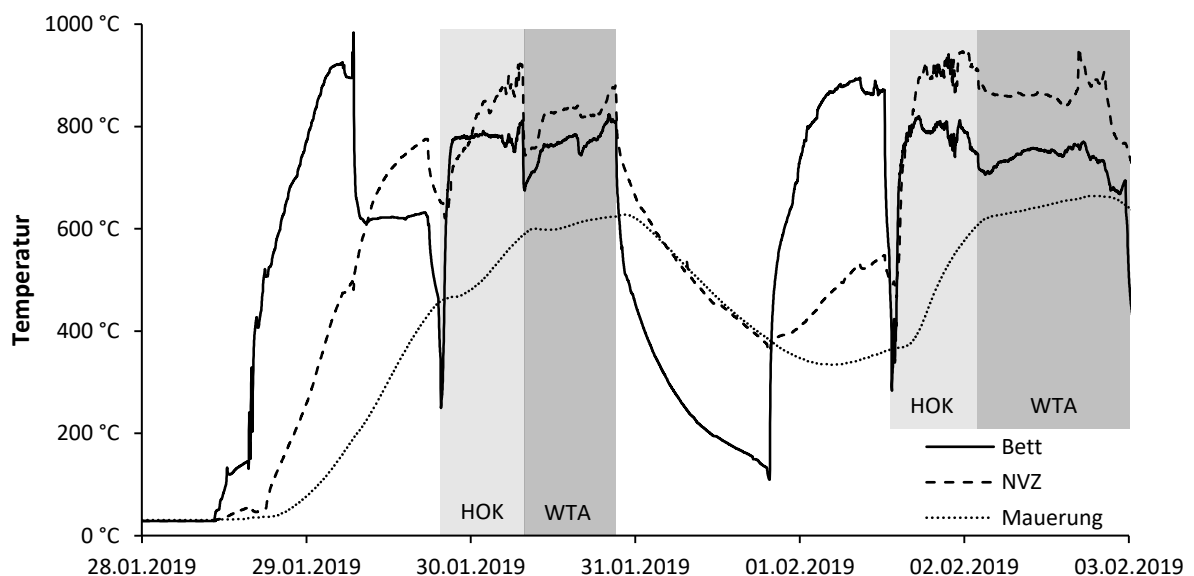


Abbildung 55 Überblick über die Pilotvergasungsversuche mit WTA-Kohle im Januar 2019

Die diskutierte Kampagne war die erste zur Vergasung der sehr feinen Kohle aus der Wirbelschichttrocknung in dieser Pilotanlage. Aufgrund der geringen Partikelgröße sowie einem großen Feinanteil von Partikeln mit weniger als 40 μm kam es zum Mitriss von viel Staub, der zu Problemen in der angeschlossenen Online-Gasanalytik sowie der Abgasbehandlung führte. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Versuchspunkte der Januar-Kampagne mit möglichst stationären Bedingungen bezüglich Temperatur, Bettdruck und Gaszusammensetzung detailliert ausgewertet. Der erste Punkt erstreckt sich über den Zeitraum von 12:00 bis 14:00 Uhr am 30.01.2019 und stellt einen repräsentativen Vergasungspunkt für reine CO₂-Vergasung da. Der zweite Versuchspunkt erstreckt sich von 4:40 bis 6:40 Uhr am 02.02.2019. Bei diesem Versuchspunkt kam Dampf als Vergasungsmittel zum Einsatz. CO₂ wurde lediglich als Spül- und Sperrgas an verschiedenen Stellen im Reaktor verwendet.

In Abbildung 56 sind Temperatur- und Druckprofile für die beiden betrachteten Auswertebereiche über der Reaktorhöhe gezeigt. Die Basisfluidisierung entspricht in den Diagrammen der Höhe 0 m. Für die Temperaturen sind die Messunsicherheiten, bestehend aus systematischen und zufälligen Fehlern, als Fehlerbalken dargestellt. Nicht berücksichtigt sind dabei systematische Messfehler, die auf mögliche Ablagerungen von Asche, Schlacke oder anderen Partikeln auf den Temperaturtransmittern zurückzuführen sind. Zur Verdeutlichung sind im Diagramm außerdem die Höhen der einzelnen Düsenebenen eingezeichnet.

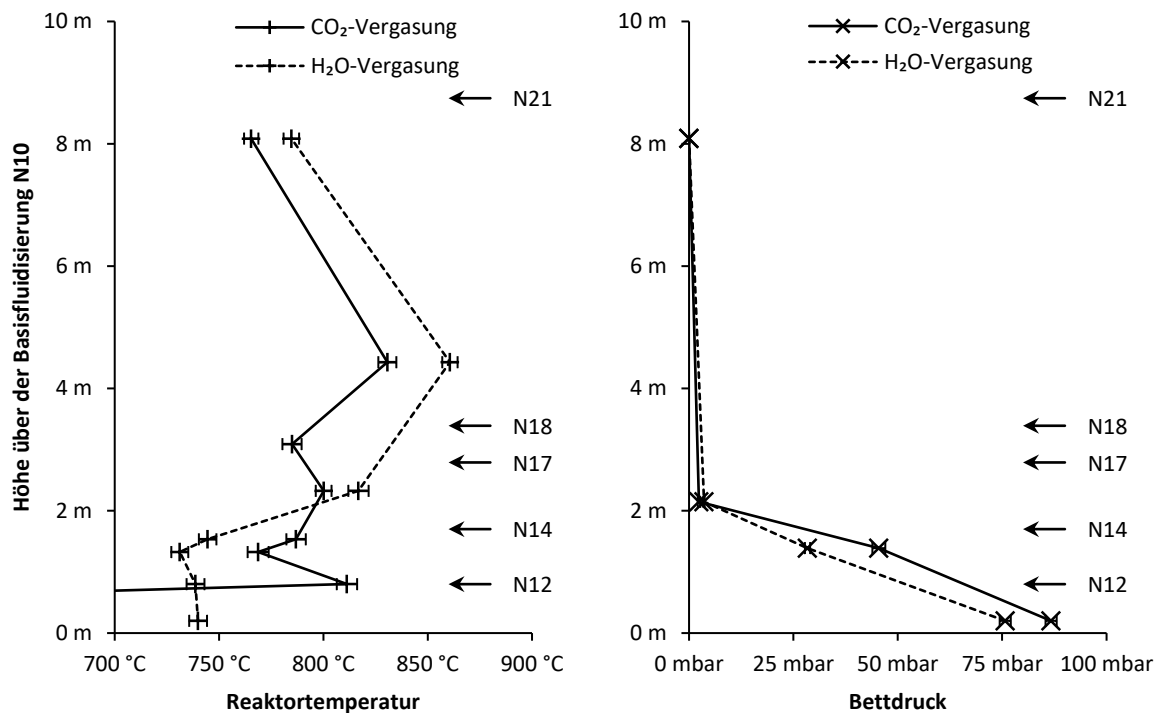


Abbildung 56 Temperatur- und Druckprofil für die beiden betrachteten Versuchspunkte mit WTA-Kohle

Das Temperaturprofil zeigt, dass der betrachtete Punkt für die CO₂-Vergasung bei einer höheren Betttemperatur und einer niedrigeren Temperatur in der Nachvergasungszone als die H₂O-Vergasung am 02.02.2019 ablief. Des Weiteren ist zu erkennen, dass beim Versuchspunkt zur CO₂-Vergasung die Betttemperatur unterhalb der Düsenebene N12 stark abfällt, was auf eine schlechte Durchmischung der Partikel oberhalb der Basisfluidisierung N10 hindeutet. Im Bereich zwischen N10 und N12 waren die Temperaturen mit teilweise deutlich unter 700 °C zu niedrig, um Vergasungsreaktionen mit ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen zu lassen. Im Bereich von Düsenebenen N12 bis zur Düsenebene N17 oberhalb des Bettes waren die Temperaturen in einem engen Bereich von 770 °C bis 810 °C. Oberhalb der N18, in der Nachvergasungszone, beträgt die Temperatur etwa 830 °C. Bei der Vergasung mit Dampf konnte eine sehr gleichmäßige Betttemperatur von ca. 740 °C ab der Basisfluidisierung bis zur Temperaturmessung auf Düsenebene N14 beobachtet werden. Oberhalb des Bettes wurden

deutlich höhere Temperatur von 820 °C und 860 °C gemessen. Die Temperaturmessung bei der Düsenebene N17 bildet mit lediglich 740°C einen Ausreißer. Dieser Wert ist vermutlich auf Ablagerungen am Temperaturtransmitter zurückzuführen ist, die nach der Kampagne im Reaktor festgestellt wurden. Dies wäre auch eine Erklärung für die abgesenkten Temperaturen auf dieser Ebene bei der CO₂-Vergasung.

Die Druckprofile über den Reaktor gleichen sich über beide Auswertebereiche. Es ist eine gut ausgebildete Bettzone über die ersten 2 m oberhalb der Basisfluidisierung zu erkennen. In der Nachvergasungszone kam es zu nahezu keinem Druckverlust. Beim Versuchspunkt zur CO₂-Vergasung ist der Druckverlust im Wirbelbett etwas höher, was auf ein größeres Bettinventar schließen lässt.

In Tabelle 23 sind die in den Reaktor eintretenden Stoffströme und die Produktströme aufgelistet. Bei der CO₂-Vergasung wurde ca. 10 % mehr Kohle in den Reaktor gefahren als bei der H₂O-Vergasung. Die Vergasungsmittel bestehen bei der CO₂-Vergasung nur aus O₂ und CO₂. Bei der H₂O-Vergasung wurde ein wesentlicher Teil des CO₂ durch Dampf substituiert. Die verbleibende Menge an CO₂ ist auf die Basisfluidisierung, auf Sperrgas für den Kohleeintrag und den Bodenproduktaustrag sowie auf die Spülung verschiedener Messstutzen zurückzuführen. Die verschiedenen Vergasungsmittel sind auch die Hauptursache für die unterschiedlichen Produktgaszusammensetzungen. Bei der CO₂-Vergasung wird weniger Wasserstoff und dafür mehr CO produziert als bei der Vergasung mit Dampf. Da bei der CO₂-Vergasung die Feuchtemessung aufgrund von Staub im Analyseschlauch nicht zuverlässig funktioniert hat, wurde für die Auswertung die Produktgasfeuchte auf Grundlage der Wasserstoffbilanz über den Reaktor ermittelt. Dieser Wert ist erwartungsgemäß niedriger als bei der H₂O-Vergasung. Die Gesamtproduktgasmenge beträgt ca. 185 Nm³/h bzw. 203 Nm³/h, wobei hier eine hohe Unsicherheit von 7 % ermittelt wurde. Diese ergibt sich zum einen aus einer relativ starken Schwankung der Differenzdruckmessung über die Venturidüse zur Durchflussermittlung und einem daraus resultierenden großen zufälligen Fehler. Zum anderen fließt in die Berechnung des Normvolumenstroms mit Druck und Temperatur des Produktgases sowie dessen Zusammensetzung eine Vielzahl von Messungen und ihren zugehörigen Unsicherheiten ein. Die geringere Produktgasmenge bei der CO₂-Vergasung ist auf die geringere Reaktivität von CO₂ mit Kohle sowie das sehr kalte Bett unter der Düsenebene N12 in diesem Versuchspunkt zurückzuführen. Der Feststoffaustrag ist bei beiden Versuchspunkten vergleichbar. Es wurden in beiden Fällen ca. 3-4 kg/h an Bodenprodukt ausgetragen. Die Staubmenge liegt bei den Versuchspunkten in der Größenordnung von 22 kg/h, was einer Staubbeladung des Synthesegases von 117 g/Nm³ bzw. 109 g/Nm³ entspricht. Bei der Staubbeladung ist zu berücksichtigen, dass die Staubmenge aus der Differenz der Massenbilanz

ermittelt wurde, welche insbesondere aufgrund der relativ großen Unsicherheit der Venturi-Durchflussmessung mit einer hohen Unsicherheit belegt ist.

Tabelle 23 Übersicht über eintretende und austretende Stoffströme für die WTA-Versuche

	CO ₂ -Vergasung	H ₂ O-Vergasung
Eintrag		
Kohle	103,8 ± 2,4 kg/h	94,4 ± 1,3 kg/h
CO ₂	110,1 ± 4,8 kg/h	33,7 ± 4,0 kg/h
H ₂ O	Kein Dampferzeuger	49,1 ± 3,7 kg/h
O ₂	62,7 ± 0,8 kg/h	59,3 ± 0,7 kg/h
Produktgas		
H ₂ O	18,0 ± 0,3 Vol.-%*	28,3 ± 0,5 Vol.-%
CO	26,8 ± 1,0 Vol.-%	20,7 ± 0,9 Vol.-%
CO ₂	44,1 ± 2,5 Vol.-%	28,9 ± 2,2 Vol.-%
CH ₄	1,3 ± 0,5 Vol.-%	1,5 ± 0,4 Vol.-%
H ₂	10,9 ± 1,5 Vol.-%	23,3 ± 1,3 Vol.-%
Gesamt-Synthesegas	184,8 ± 13,7 Nm ³ /h	202,7 ± 18,7 Nm ³ /h
Feststoffaustrag		
Bodenproduktaustrag	3,07 ± 0,10 kg/h	3,89 ± 0,10 kg/h
Staub (Differenz)	21,7 ± 20,3 kg/h	22,1 ± 21,9 kg/h

* die Dampfkonzentration bei der CO₂-Vergasung wurde mittels H-Bilanz bestimmt

In Tabelle 24 sind die Stoff- und Energiebilanzen, aufgeteilt nach eintretenden und austretenden Stoffströmen, für die beiden Auswertebereiche zusammengefasst. Für beide betrachtete Bereiche gehen Wasserstoff- und Sauerstoffbilanz gut auf. Eine Ausnahme bildet die Sauerstoffbilanz für die CO₂-Vergasung. Auch bei der Kohlenstoffbilanz ist die Differenz zwischen eintretendem und austretendem Stoffstrom gering. Der Anteil an Kohlenstoff im Bodenprodukt und im mitgerissenen Staub wurde bei der Bilanzierung mangels Messwerten nicht berücksichtigt. Ähnliches gilt für die Massenbilanz, bei der zwar das Bodenprodukt enthalten aber der Staub nicht bilanziert ist. Der ein- und austretende Heizwertstrom wurde auf Grundlage des Massenstroms und des spezifischen Heizwertes der Kohle bzw. des Synthesegases berechnet.

In Tabelle 25 sind als wichtige Kennzahlen für die beiden Versuchspunkte der Kaltgaswirkungsgrad, der Kohlenstoffumsatz und das Sauerstoffverhältnis angegeben. Der Kaltgaswirkungsgrad ist definiert als Heizwertverhältnis nach Gleichung (56), der Kohlenstoffumsatz als Verhältnis von umgesetzten zu mit der Kohle zugeführtem Kohlenstoff nach Gleichung (57) und das Sauer-

stoffverhältnis als Verhältnis von zugeführten O₂ im Vergasungsmittel zur notwendigen Sauerstoffmenge für die vollständige Verbrennung der Kohle nach Gleichung (58). Der Kohlenstoffumsatz war bei der H₂O-Vergasung mit knapp 96 % deutlich besser als bei der CO₂-Vergasung, was vermutlich auf die gleichmäßigere Betttemperatur sowie die höhere Reaktivität von Dampf zurückzuführen ist. Entsprechend ist der Kaltgaswirkungsgrad von ca. 48 % beim ersten Versuchspunkt auch deutlich niedriger als bei der H₂O-Vergasung. Das Sauerstoffverhältnis war mit ca. 30 % in beiden Versuchspunkten nahezu gleich.

Tabelle 24 Stoff- und Energiebilanzen für die WTA-Versuche

	CO ₂ -Vergasung		H ₂ O-Vergasung	
	Eintritt	Austritt	Eintritt	Austritt
Wasserstoffbilanz [kmol/h]	4,99 ± 0,11	4,99 ± 0,37	9,99 ± 0,46	9,62 ± 0,91
Sauerstoffbilanz [kmol/h]	9,51 ± 0,27	10,97 ± 0,81	8,45 ± 0,38	9,42 ± 0,87
Kohlenstoffbilanz [kmol/h]	6,80 ± 0,13	5,95 ± 0,32 (ohne Staub und Bodenprodukt)	4,67 ± 0,10	4,50 ± 0,31 (ohne Staub und Bodenprodukt)
Massenbilanz [kg/h]	276,6 ± 7,6	254,9 ± 18,8 (ohne Staub)	236,5 ± 8,0	220,4 ± 15,3 (ohne Staub)
Heizwertstrom [kW]	522,4 ± 6,0	250,2 ± 13,2	474,9 ± 3,3	308,9 ± 19,4

Tabelle 25 Wichtige Kennzahlen der WTA-Versuche

	CO ₂ -Vergasung	H ₂ O-Vergasung
Kaltgaswirkungsgrad	47,9 ± 2,6 %	65,1 ± 4,1 %
Kohlenstoffumsatz	80,1 ± 8,3 %	95,6 ± 8,5 %
Sauerstoffverhältnis	29,4 ± 0,9 %	30,6 ± 0,8 %

$$\eta_{KG} = \frac{H_{u,SynGas}}{H_{u,Kohle}} \quad (56)$$

$$x_c = 1 - \frac{n_{C,Bodenprodukt} + n_{C,Staub}}{n_{C,Kohle}} \quad (57)$$

$$\lambda = \frac{n_{O_2,Vergasungsmittel}}{2 n_{C,Kohle} + \frac{1}{2} n_{H,Kohle} - n_{O,Kohle}} \quad (58)$$

5.1.4 Ergebnisse für die LEG-Kohle

Abbildung 57 gibt einen Überblick über die Versuchskampagne zur Vergasung der LEG-Kohle im HTW-Pilotvergaser im April 2019, analog zum Überblick für die Kampagne im Januar. Im Diagramm sind wieder die Temperaturverläufe für die Bett- und Nachvergasungszone sowie die Mauerungstemperatur des Reaktors dargestellt.

Der Reaktor wurde am 23.04.2019 angefahren. Am 24.04.2019 um 11:45 begann die Dosierung von Herdofenkoks (HOK) als Anfahrerbrennstoff. Die Zündung mittels O_2 erfolgte kurze Zeit später. Der HOK wurde am 26.04.2019 gegen 5:00 Uhr morgens durch LEG-Kohle ersetzt. Bis dahin hatte sich eine stabile Temperatur im Reaktor und der Mauerung ausgebildet. Im weiteren Verlauf kam es mehrfach zu Verlust von Bettmaterial, welcher höchstwahrscheinlich durch eine pneumatische Förderung durch die Bodenproduktaustragsschnecke erfolgte. Im Diagramm sind diese Punkte durch Temperatureinbrüche in der Bettzone zu erkennen. Diese wurden durch den vom Anlagenfahrer erhöhten Kohleeintrag in den Reaktor verursacht. Die Versuche liefen bis zum Mittag am 29.04.2019. Danach wurde die Anlage heruntergefahren.

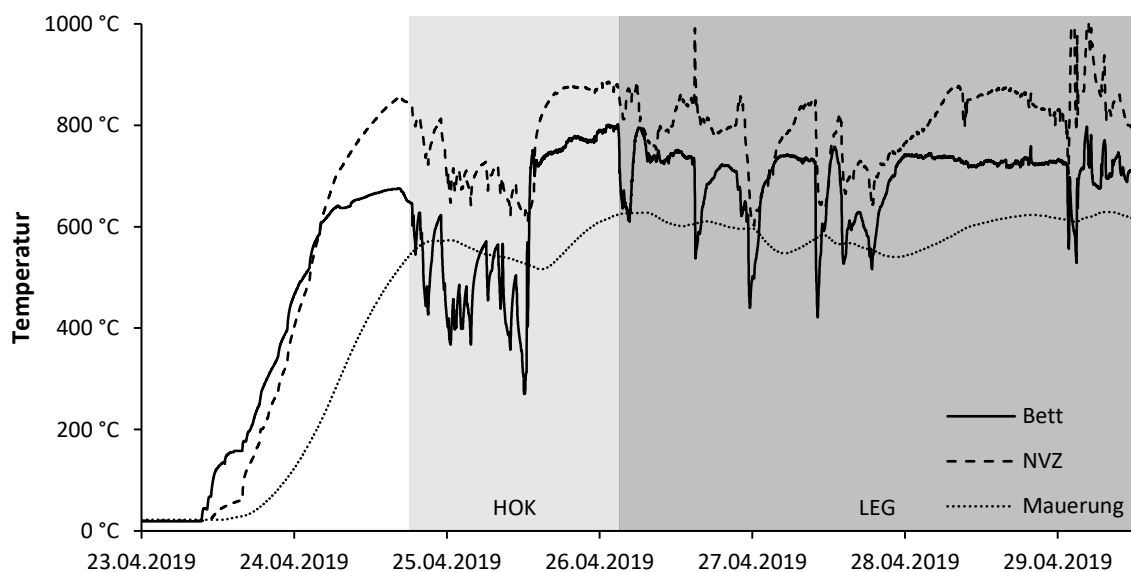


Abbildung 57 Überblick über die Pilotvergasungsversuche mit LEG-Kohle im April 2019

Für diese Arbeit wurden zwei Abschnitte in der Versuchskampagne näher betrachtet, um weitere Auslegungsdaten für die Gasreinigungsanlage zu erhalten. Der erste Abschnitt beginnt am 27.04.2019 um 8:30 Uhr und läuft über einen Zeitraum von 1 h. Der zweite Versuchspunkt wurde für den Folgetag von 13:50 bis 14:40 Uhr definiert. Für diese Versuchspunkte stehen neben der Messtechnik aus der Januar-Kampagne außerdem die Ergebnisse der FTIR-Messung sowie die Analyse von Bodenproduktproben zur Verfügung.

In Abbildung 58 sind die Druck- und Temperaturprofile für die beiden Versuchspunkte dargestellt. Die Temperatur in der Bettzone betrug bei beiden Punkten ca. 750 °C ab der Basisfluidisierung, was für eine gute Durchwirbelung des Bettes spricht. Unterhalb der N14-Düse wurden geringere Temperaturen registriert. Dies ist vermutlich auf Anbackungen am Thermoelement auf dieser Ebene zurückzuführen. Die Temperatur in der NVZ lag beim ersten Versuchspunkt zwischen 790 °C und 840 °C und beim zweiten Versuchspunkt etwa 40 K höher bei 830 °C bis 870 °C. Das Druckprofil war bei beiden Versuchspunkten mit ca. 60 mbar Gesamtdruckverlust über das Bett nahezu identisch.

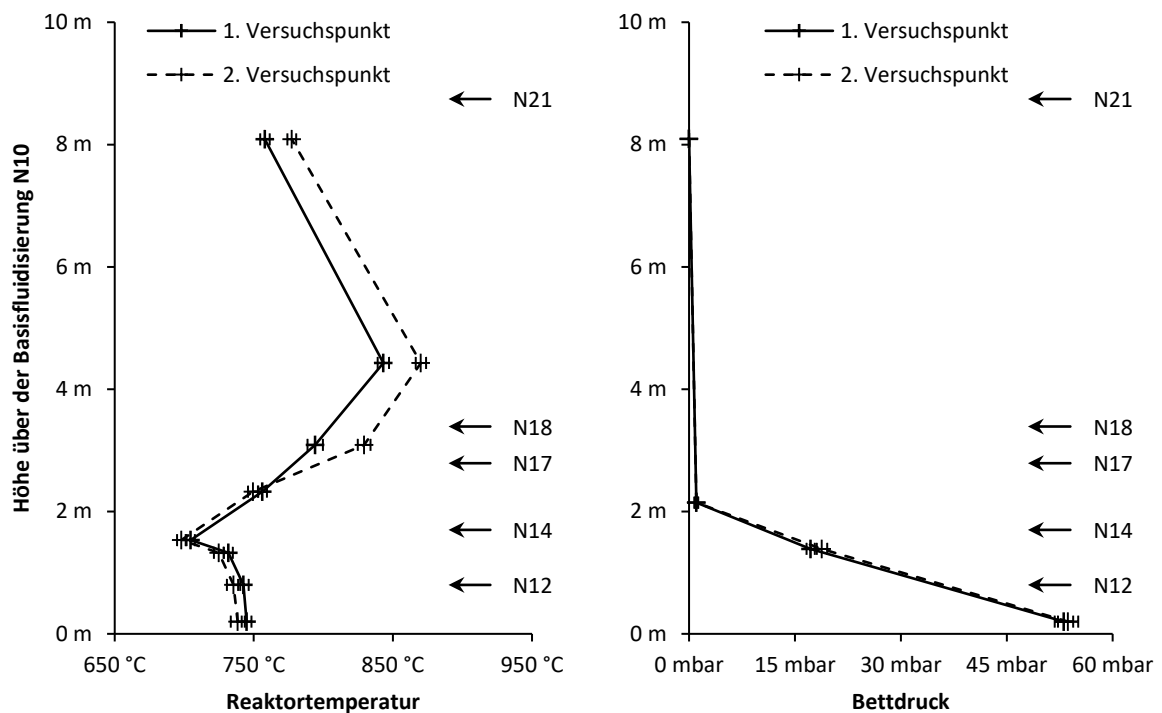


Abbildung 58 Temperatur- und Druckprofil für die beiden betrachteten Versuchspunkte mit LEG-Kohle

In Tabelle 26 sind die ein- und austretenden Stoffströme für die Versuchspunkte charakterisiert. Beim ersten Versuchspunkt ist der Kohleeintrag um gut 10 % geringer als beim zweiten Versuchspunkt. Des Weiteren wurde beim ersten Versuchspunkt etwas mehr Dampf und dafür etwas weniger CO₂ als Vergasungsmittel verwendet. Das erzeugte Synthesegas ist bei beiden Punkten sehr ähnlich. Es wurde in beiden Fällen mehr als 50 % an CO und Wasserstoff gemessen. Leichte Unterschiede konnten bei der Gasfeuchte festgestellt werden. Der Methangehalt lag, wie auch in den WTA-Versuchen, in der Größenordnung von 1,5 %.

Tabelle 26 Übersicht über eintretende und austretende Stoffströme für die LEG-Versuche

	1. Versuchspunkt	2. Versuchspunkt
Eintrag		
Kohle	$96,7 \pm 1,1 \text{ kg/h}$	$109,1 \pm 2,0 \text{ kg/h}$
CO ₂	$27,4 \pm 4,0 \text{ kg/h}$	$30,1 \pm 4,2 \text{ kg/h}$
H ₂ O	$48,3 \pm 4,4 \text{ kg/h}$	$43,5 \pm 3,0 \text{ kg/h}$
O ₂	$63,9 \pm 1,3 \text{ kg/h}$	$62,7 \pm 0,7 \text{ kg/h}$
Produktgas		
H ₂ O	$20,1 \pm 0,5 \text{ Vol.-%}$	$18,5 \pm 0,4 \text{ Vol.-%}$
CO	$25,1 \pm 1,0 \text{ Vol.-%}$	$26,7 \pm 1,0 \text{ Vol.-%}$
CO ₂	$25,9 \pm 2,4 \text{ Vol.-%}$	$25,3 \pm 2,5 \text{ Vol.-%}$
CH ₄	$1,5 \pm 0,5 \text{ Vol.-%}$	$1,5 \pm 0,5 \text{ Vol.-%}$
H ₂	$26,7 \pm 1,5 \text{ Vol.-%}$	$27,4 \pm 1,5 \text{ Vol.-%}$
Gesamt-Syngas	$207,4 \pm 21,7 \text{ Nm}^3/\text{h}$	$206,6 \pm 18,8 \text{ Nm}^3/\text{h}$
Feststoffaustrag		
Bodenproduktaustrag	Austragschnecke war AUS	Austragschnecke war AUS
Staub (Differenz)	$23,5 \pm 24,8 \text{ kg/h}$	$34,6 \pm 22,3 \text{ kg/h}$

Da während der Versuchskampagne auch die FTIR-spektroskopische Messung lief, liegen Daten für die Konzentration von Ammoniak, Benzol, Carbonylsulfid, Chlorwasserstoffgas und Cyanwasserstoff vor, die in Tabelle 27 zusammengefasst sind. Die angegebenen Fehler beziehen sich dabei auf die Standardabweichung der Messungen über den Versuchszeitraum und berücksichtigen keine systematischen Fehler der Gasanalytik.

Tabelle 27 Ergebnisse der FTIR-Messung für beide Versuchspunkte

	1. Versuchspunkt	2. Versuchspunkt
H₂O	$20,3 \pm 0,6 \text{ Vol.-%}$	$18,3 \pm 0,5 \text{ Vol.-%}$
CO	$33,5 \pm 0,7 \text{ Vol.-%}$	$26,7 \pm 1,0 \text{ Vol.-%}$
CO₂	$25,1 \pm 0,1 \text{ Vol.-%}$	$24,9 \pm 0,4 \text{ Vol.-%}$
CH₄	$2,4 \pm 0,2 \text{ Vol.-%}$	$2,2 \pm 0,1 \text{ Vol.-%}$
NH₃	$4190 \pm 110 \text{ ppm}$	$4010 \pm 70 \text{ ppm}$
Benzol	$759 \pm 17 \text{ ppm}$	$773 \pm 16 \text{ ppm}$
COS	$81 \pm 4 \text{ ppm}$	$94 \pm 8 \text{ ppm}$
HCl	$9,4 \pm 0,7 \text{ ppm}$	$9,8 \pm 0,6 \text{ ppm}$
HCN	Nicht erfasst	$3 \pm 2 \text{ ppm}$

Die Werte für den Dampfgehalt sowie die CO₂-Konzentration sind nahezu identisch mit den Werten der Online-Gasanalytik. Größere Abweichungen gibt es bei der CO- und der Methankonzentration. Beide Werte sind laut FTIR-Spektroskopie deutlich höher als die Ergebnisse in Tabelle 26, was auf eine Querempfindlichkeit des FTIR-Gasanalysators auf andere, in der Auswertung nicht berücksichtigte Gase im Produktgasstrom schließen lässt. Entsprechend sind auch Abweichungen bei den untersuchten Spurengasen nicht auszuschließen.

Literaturwerte für den Ammoniakgehalt der HTW-Demonstrationsanlage in Berrenrath liegen in ähnlicher Größenordnung wie die im Pilotversuch erzielten Messergebnisse von ca. 4000 ppm [14, 125]. Adlhoch et al. gibt hierbei mit 1500 ppm bis 2500 ppm aus den Demonstrationsversuchen in Berrenrath deutlich geringere Werte an als Leppälathi et al. mit 4500 ppm. Die Menge an gebildetem NH₃ hängt dabei laut Literatur im Wesentlichen vom Brennstoffstickstoff sowie vom Betriebsregime (Partialdruck von Dampf und O₂) ab [126]. Der gegenüber einer größeren Demonstrationsanlage inhärent notwendige Spülgasstrom an CO₂ und dem damit geringeren Dampfanteil im Vergasungsmittel kann ein Grund für die Abweichungen von der im Pilotversuch ermittelten Konzentration im Vergleich zur Literatur sein. Neben Ammoniak wurde auch Cyanwasserstoff mit der FTIR-Spektroskopie analysiert. Im ersten Versuchspunkt konnte dabei der relevante Spektralbereich von 3200 bis 3400 cm⁻¹ aufgrund von Überlagerungen, insbesondere durch Wasserdampf, nicht sinnvoll ausgewertet werden. Beim zweiten Versuchspunkt wurde eine Konzentration von ca. 3 ppm, jedoch mit einer sehr hohen relativen Unsicherheit, ermittelt. Literaturangaben liegen für Braunkohle im Bereich um 20 ppm [125]. Es existiert auch hier ein enger Zusammenhang zwischen Brennstoffstickstoff und erzeugter HCN-Menge [126, 127].

Der Benzolgehalt im Produktgas lag bei den Versuchspunkten bei ca. 750 ppm, was für ein teearmes Synthesegas spricht. Für atmosphärisch betriebene HTW-Vergaser konnten leider keine Literaturwerte als Vergleich gefunden werden. Bei druckaufgeladenen Wirbelschichtvergäsern wurden Konzentrationen von ca. 6500 ppm gemessen [128]. Üblicherweise wird zudem der Methangehalt im Produktgas als Indikator für den Teergehalt herangezogen. Daher wurde in Abbildung 59 die Benzolkonzentration über der Methankonzentration für den Zeitraum von 3:30 Uhr bis 10:00 Uhr am 27.04.2019 geplottet. Dieser Zeitraum zeichnet sich durch eine weitgehend konstante Vergasungsmittelzusammensetzung aus. Außerdem wurde in diesem Zeitraum die Temperatur in der NVZ kontinuierlich gesteigert. Es lässt sich dabei ein guter Zusammenhang zwischen den beiden Konzentrationen feststellen. Bei einer Methankonzentration zwischen 2 % und 3 % ist jedoch zu erkennen, dass teilweise deutlich höhere Benzolwerte gemessen wurden. Diese Messpunkte koinzidieren mit

Versuchspunkten, bei denen die Dampfmenge im Reaktor reduziert war. Damit kann festgehalten werden, dass der grundsätzliche Zusammenhang von Methan- und Benzolkonzentration vorhanden ist, jedoch zusätzlich stark von den konkreten Betriebsbedingungen, insbesondere der Vergasungsmittelzusammensetzung, abhängig ist.

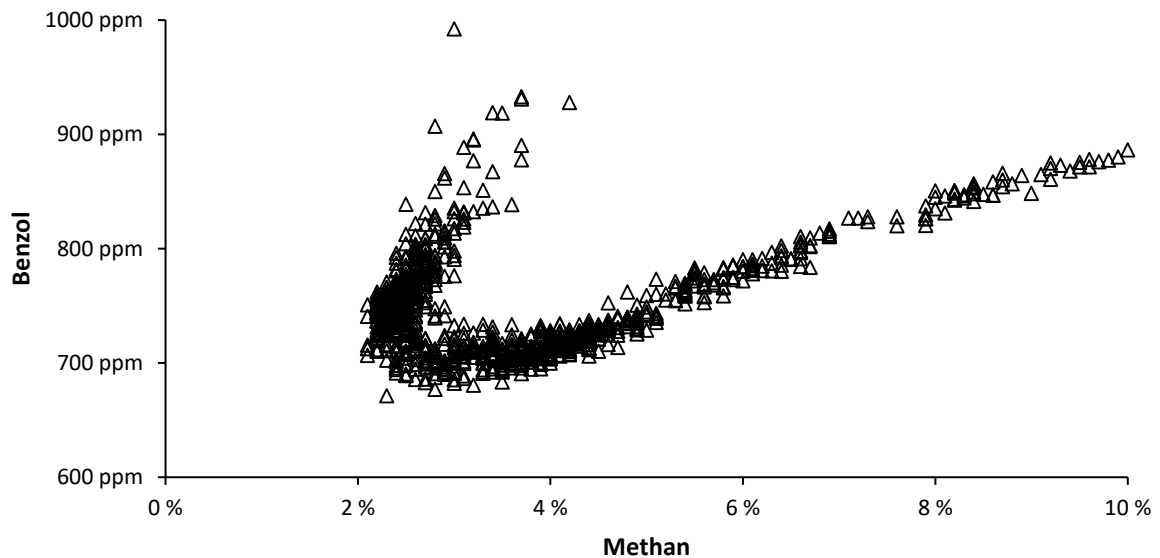


Abbildung 59 Zusammenhang von Benzol- und Methankonzentration aus FTIR-Messung

COS wurde mit einer Konzentration von 80 ppm bis 100 ppm erfasst. H_2S lässt sich mit der FTIR-Spektroskopie aufgrund der schwachen Absorption im Infrarotbereich nicht detektieren. Grundsätzlich gilt jedoch, dass das Verhältnis von H_2S zu COS bei der Vergasung aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts in der Größenordnung von 10:1 liegt, was auf eine H_2S -Konzentration von ca. 1000 ppm schließen lässt. Das entspricht der Konzentration, die Adlhoch et al. im HTW-Demonstrationskraftwerk messen konnten [14]. Die Messungen für HCl liegen in der Größenordnung von 10 ppm. Da üblicherweise ein Großteil des Chlors im Brennstoff als HCl in die Gasphase überführt wird [129], kann aus dieser Messung ein Massenanteil von ca. 0,005% an Chlor in der LEG-Kohle geschlossen werden. Dieser Wert ist deutlich geringer als der vorliegende Wert für die WTA-Kohle.

Da es in der Kampagne mehrfach zu ungewollten Bettverlusten kam und aufgrund der guten Reaktivität der Kohle sowie der vergleichsweise hohen Reaktortemperatur wurde die Austragsschnecke bei den Versuchspunkten nicht verwendet. Andernfalls wäre das Bettinventar kontinuierlich gesunken, da noch nicht wieder ausreichend Asche als Bettmaterial angesammelt werden konnte. Die in Abbildung 60 dargestellten Proximatanalysen der Bettproben im Vergleich zur eingesetzten Kohle zeigen auch, dass das Bettmaterial immer noch viel festen Kohlenstoff und sogar noch Reste an flüchtigen Bestandteilen enthält. Der einzige

kontinuierliche Feststoffaustrag geschah daher über Staub im Synthesegas, der mit ca. 24 kg/h bzw. 35 kg/h für die beiden Versuchspunkte abgeschätzt wurde. Aus diesen Massenströmen ergeben sich Staubbeladungen von 110 g/Nm³ bzw. 170 g/Nm³. Diese Werte liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie die Ergebnisse von den WTA-Versuchen. Aufgrund der deutlich größeren Partikel wäre grundsätzlich eine geringe Staubbeladung zu erwarten. Der Grund für die ähnlichen Ergebnisse ist vermutlich, neben der hohen Unsicherheit, die sich bei der Ermittlung der Staubmenge ergeben hat, in der höheren Last und Gasgeschwindigkeit im Reaktor zu suchen.

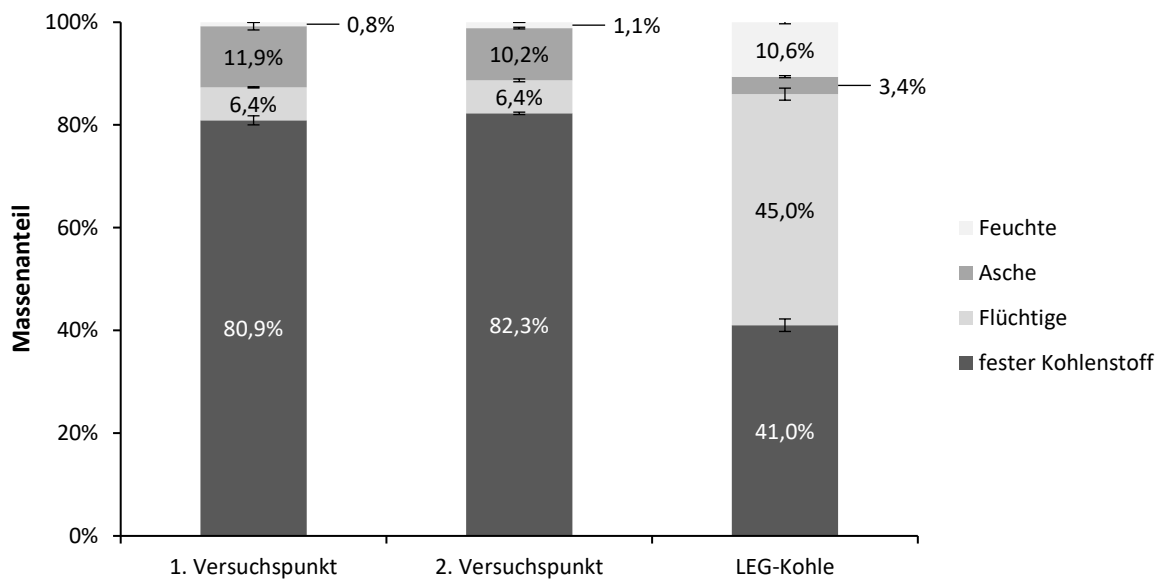


Abbildung 60 Proximatanalysen der Bettproben sowie der eingesetzten LEG-Kohle

Die Stoffbilanzen für die beiden Versuchspunkte in Tabelle 28 gehen für Wasserstoff und O₂ gut auf, wobei beim Wasserstoff die größeren Abweichungen festzustellen sind. Die Differenz in Kohlenstoff- und Massenbilanz sind auf den nicht bilanzierten Staub zurückzuführen. Die Energiebilanz zeigt, dass mit 610 kW bzw. 690 kW eine sehr hohe thermische Leistung im Vergaser gefahren wurde, die oberhalb der Auslegung von 500 kW liegt.

In Tabelle 29 sind schließlich als wichtige Kennzahlen der Kaltgaswirkungsgrad, der Kohlenstoffumsatz und das Sauerstoffverhältnis zusammengefasst. Der Kaltgaswirkungsgrad ist mit 63 % bzw. 58 % geringer als bei der H₂O-Vergasung von WTA-Kohle, was auf den etwas geringeren Kohlenstoffumsatz von 88 % bzw. 78 % zurückzuführen ist. Der geringere Kohlenstoffumsatz hängt womöglich mit den größeren Partikeln und dem damit kleineren Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zusammen. Die Sauerstoffverhältnisse in den beiden Versuchspunkten sind ebenfalls niedriger als bei der H₂O-Vergasung von WTA-Kohle.

Tabelle 28 Stoff- und Energiebilanzen für die LEG-Versuche

	1. Versuchspunkt		2. Versuchspunkt	
	Eintritt	Austritt	Eintritt	Austritt
Wasserstoffbilanz [kmol/h]	10,62 ± 0,53	9,30 ± 1,00	10,76 ± 0,41	9,09 ± 0,85
Sauerstoffbilanz [kmol/h]	8,53 ± 0,40	9,05 ± 0,98	8,57 ± 0,37	8,89 ± 0,85
Kohlenstoffbilanz [kmol/h]	5,47 ± 0,11	4,90 ± 0,37 (ohne Staub und Bodenprodukt)	6,15 ± 0,14	4,97 ± 0,33 (ohne Staub und Bodenprodukt)
Massenbilanz [kg/h]	236,3 ± 8,3	212,8 ± 23,4 (ohne Staub)	245,5 ± 8,6	210,9 ± 20,5 (ohne Staub)
Heizwertstrom [kW]	609,3 ± 7,1	381,4 ± 25,7	687,5 ± 10,6	395,9 ± 22,8

Tabelle 29 Wichtige Kennzahlen der LEG-Versuche

	1. Versuchspunkt	2. Versuchspunkt
Kaltgaswirkungsgrad	62,6 ± 4,3 %	57,6 ± 3,4 %
Kohlenstoffumsatz	88,3 ± 8,3 %	78,3 ± 7,0 %
Sauerstoffverhältnis	26,6 ± 1,2 %	23,2 ± 0,8 %

Die erhaltenen Ergebnisse dieser Versuche sowie die referenzierten Literaturwerten bestätigen die für die Auslegung der Gasreinigung verwendeten Werte. Diese sind in Tabelle 30 festgehaltenen.

Tabelle 30 Auslegungswerte für die Pilotanlage der Gasaufbereitung

	Auslegungswerte für die Gasaufbereitung
H₂	25 Vol.-%
H₂O	23 Vol.-%
CO	25 Vol.-%
CO₂	25 Vol.-%
CH₄	1,5 Vol.-%
NH₃	4000 ppm
Benzol	750 ppm
COS	80 ppm
H₂S	800 ppm
HCl	60 ppm
HCN	40 ppm

5.2 Gasreinigung

Für die Pilotversuche des Polygenerationsprozesses wird eine in enger Zusammenarbeit mit Thyssen Krupp Industrial Solutions geplante Pilotanlage zur Gasreinigung und Gasaufbereitung neu errichtet und in die bestehende HTW-Pilotanlage integriert. Hierbei wurden die Ergebnisse aus HTW-Vergasungsversuchen als Auslegungsbedingungen genutzt. Ein Blockfließbild der integrierten Anlage ist in Abbildung 61 zu sehen.

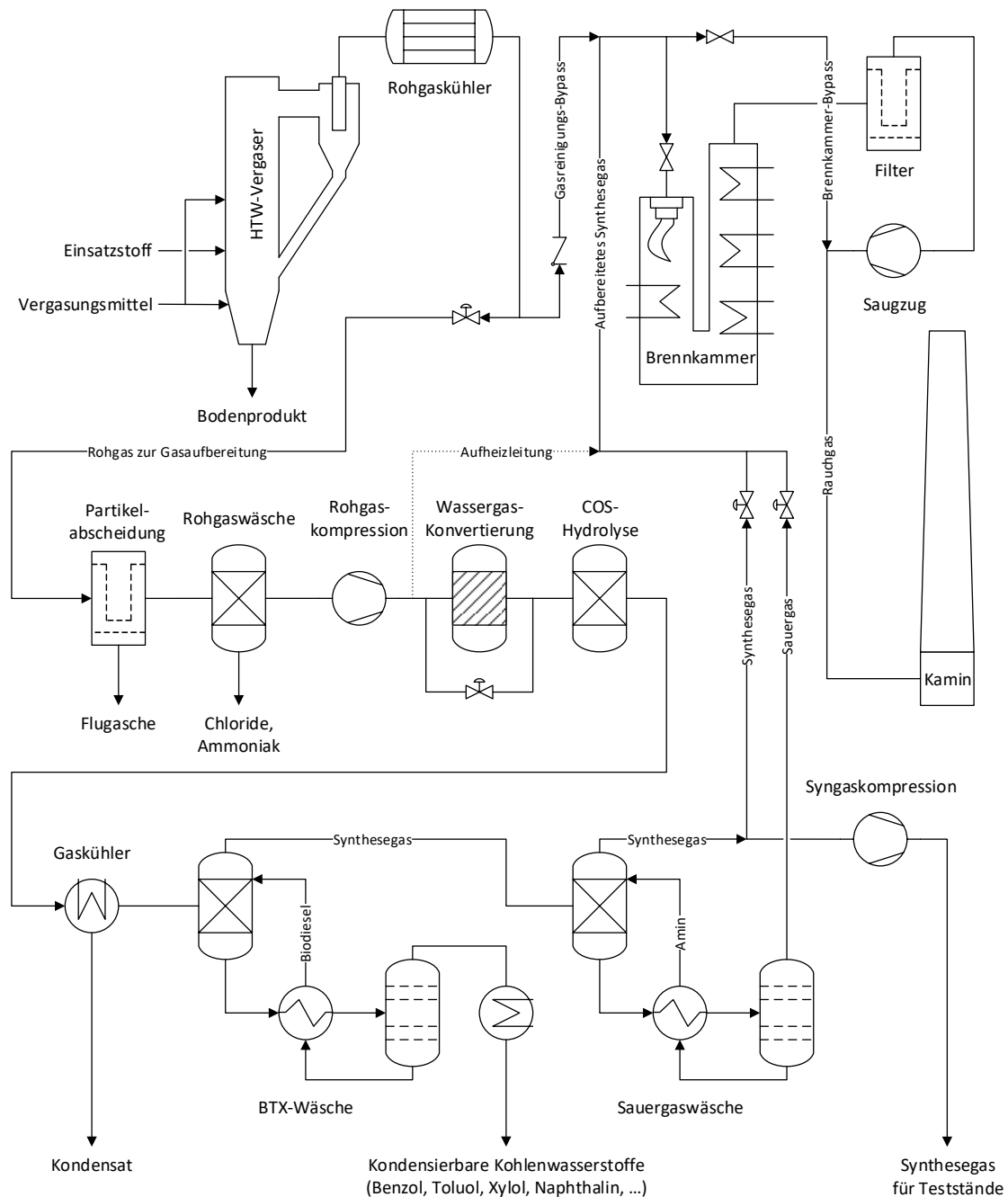


Abbildung 61 Fließbild der Pilotanlage inklusive der Gasaufbereitung

Der Abgang zur Gasaufbereitung ist hinter dem bestehenden Rohgaskühler platziert. Die Rückführung des gereinigten Synthesegases sowie der Sauergase aus der Sauergaswäsche befindet sich vor der Brennkammer. Die direkte Verbindung zwischen Rohgaskühler und Brennkammer, die in der HTW-Pilotanlage genutzt wird, bleibt auch bei der Erweiterung als mögliche Umfahrung der Gasaufbereitung bestehen. Diese Verbindungsleitung wird lediglich um eine Rückschlagklappe erweitert, um eine Rückströmung des aufbereiteten Gases aus der Gasaufbereitung zum Eingang der Gasaufbereitung zu unterbinden. Die Gasaufbereitung besteht aus den folgenden Prozessschritten:

- einem Heißgasfilter für die Partikelabscheidung,
- einer Rohgaswäsche zur Kühlung des Synthesegases sowie zur Abscheidung von Chloriden und anderen Halogeniden sowie Ammoniak,
- einer Rohgaskompression
- einer Wassergaskonvertierung
- einer COS-Hydrolyse
- einer auf Biodiesel basierende BTX-Wäsche zur Abscheidung kondensierbarer Kohlenwasserstoffe und
- einer auf Amin basierenden Sauergaswäsche zur Abscheidung von CO_2 und H_2S

Die einzelnen Prozessschritte mit ihrer Konzeption und Dimensionierung, um ihre jeweiligen betrieblichen Aufgaben erfüllen zu können, sowie die geplanten Untersuchungsziele in den Prozessschritten sind in den folgenden Unterkapiteln detailliert beschrieben.

Für die Einbindung der Gasaufbereitung wurde ein Kopplungskonzept erarbeitet, welches sowohl weiterhin den eigenständigen Betrieb des HTW-Vergasers ermöglichen als auch die stufenlose Einkopplung der Gasaufbereitung erlauben soll. Der eigenständige Betrieb des HTW-Vergasers ist durch den Gasaufbereitungs-Bypass nach dem Rohgaskühler jederzeit möglich. Gegenüber der ursprünglichen Konfiguration entsteht hier lediglich ein um ca. 20 mbar erhöhter Druckverlust (bei $180 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Synthesegas) aufgrund einer zusätzlichen Rückschlagklappe im Rohgasweg.

Für den Betrieb der Gasaufbereitung ist vorgesehen, das Stellventil für das Rohgas zur Gasaufbereitung zu öffnen. Der Volumenstrom zur Gasaufbereitung wird dann über die Saugdruckregelung des Rohgaskompressors eingestellt. Hierzu wird der Sollwert des Saugdrucks vor dem Kompressor definiert. Mittels Drehzahlregelung stellt sich der notwendige Volumenstrom am Kompressor automatisch ein. Gegenüber einer direkten

Volumenstromregelung des Kompressors hat dieser Ansatz den Vorteil, dass bei schwankender Synthesegasproduktion aus dem HTW-Vergaser, wie sie unter Versuchsbedingungen jederzeit zu erwarten ist, die Leistung des Kompressors automatisch angepasst wird. Bei einem fest definierten Volumenstrom dagegen bestünde die Gefahr, dass bei zu geringer Synthesegasproduktion der Druck im Vergaser abfällt und unter Umständen die automatische Notinertisierung aufgrund eines Unterdrucks im Vergaser erfolgt. Falls nur ein Teil des Rohgases aus dem Vergaser über die neue Gasaufbereitung gefördert werden soll, kann dies durch Androsseln des Stellventils sowie durch Erhöhen des Saugdrucksollwertes erfolgen.

Da eine Saugdruckregelung realisiert wird, kann die Druckregelung der Hochdruckprozessschritte nach dem Rohgaskompressor nicht mittels Kompressorregelung erfolgen. Stattdessen befindet sich nach dem letzten Hochdruckprozessschritt, der Sauergaswäsche, ein Druckregelventil zum Einstellen des Prozessdrucks. Für das Sauergas ist ebenfalls ein Druckregelventil vorgesehen, welches den Druck im Desorber der Sauergaswäsche steuert. Das Gemisch aus dem gereinigten Synthesegas und dem Sauergas wird schließlich der Brennkammer zugeführt und dort verbrannt. Bei Betriebsstörungen, z. B. einem Ausfall der Brennkammer, kann die Umfahrung der Brennkammer auch für die Gase aus der neuen Gasaufbereitung genutzt werden. Zudem sind alle Abblaseleitungen in der Gasaufbereitung direkt an den Kamin angebunden, da diese Leitungen zu keinem Zeitpunkt durch eine gegebenenfalls fehlerhafte Armatur verschlossen sein dürfen.

Einen besonderen Betriebsfall für das Kopplungskonzept stellt der Anfahrbetrieb der Anlage dar. Der Vergaser muss aufgrund seiner Ausmauerung zunächst mit einem Propanaufheizbrenner auf Temperatur gebracht werden. Das gilt auch für Rohgaskühler, das zugehörige Kühlsystem sowie Heißgasfilter und Rohgaswäscher im Niederdruckteil der neuen Gasaufbereitung. Im Hochdruckteil müssen der Hydrolysereaktor sowie die Wassergaskonvertierung vor dem Kontakt mit Synthesegas auf Betriebstemperatur gebracht werden, um die Katalysatoren zu aktivieren. Sauerstoffhaltiges Gas, wie es bei der überstöchiometrischen Verbrennung im Aufheizbrenner entsteht, führt jedoch zur Oxidation und Deaktivierung der Katalysatoren. Daher wird beim Anfahren der Vergaseranlage und Gasaufbereitung das Rauchgas aus dem Vergaser durch den Niederdruckteil geleitet und nach dem Kompressor zum Kamin geführt. Die Aufheizung der katalytischen Konversionsstufen erfolgt getrennt mittels Stickstoff und elektrischen Anfahrerhitzer. Die Anlagenkonfiguration sieht hierzu sowohl einen Durchlaufbetrieb mit Verwurf des Stickstoffs als auch einen Kreislaufbetrieb des Stickstoffs durch den Rohgaskompressor vor.

Für den Betrieb der Gasaufbereitung sind neben dem Rohgas aus dem Vergaser auch technische Gase (CO_2 , N_2 , Druckluft), Speisewasser, Sattedampf und Kühlwasser notwendig. Die Versorgung mit technischen Gasen und Speisewasser erfolgt aus der bestehenden HTW-Pilotanlage. Der Sattedampf wird durch einen Großraumdamperzeuger, mit einer Kapazität von ca. 500 kg/h bei 10 bara, bereitgestellt. Der Dampf wird mittels Dampfreduzierstation auf 5 bara reduziert. Neben der Reduktion des Drucks auf die Auslegung der Gasreinigung hat die Dampfreduzierstation hierbei auch die Aufgabe, den schwankenden Dampfdruck aus dem Damperzeuger zu stabilisieren und so einen Einfluss von Schwankungen der Dampftemperatur auf den Prozess zu vermeiden. Das Kühlwasser mit 25 °C Vorlauftemperatur für die Gasaufbereitung wird in einem eigenen Kühlsystem bereitgestellt. Die Rückkühlung erfolgt mittels Luftkühlern. Bei hohen Außentemperaturen kann über eine Zusatzpumpe Wasser vor den Kühlflächen vernebelt werden, um die Zieltemperatur von 25 °C mittels Adiabatik-Kühlung weiterhin zu erreichen.

5.2.1 Partikelabscheidung

Für die Partikelabscheidung des ca. 350 °C heißen Synthesegases nach der Rohgaskühlung kommt ein Heißgasfilter der Firma TREMA aus warmfestem Druckbehälterstahl mit mineralfaserbasierten Filterkerzen zum Einsatz. Der Staubgehalt im Synthesegas soll dabei über eine Filterfläche von ca. 9 m² auf < 0,1 mg/m³ abgesenkt werden. In Abbildung 62 ist der Heißgasfilter dargestellt. Die oberen 3,5 m sind zylindrisch ausgeführt. In diesem Bereich, mit einem Durchmesser von 1.000 mm, befinden sich die Kopfplatte und die neun eingehängten Filterkerzen. Unterhalb der Filterkerzen schließt sich ein Konus an den zylindrischen Mantel an. Der Filter befindet sich vor der Rohgaskompression, wird atmosphärisch betrieben und ist für Betriebstemperaturen bis 400 °C ausgelegt. Durch eine Begleitheizung wird sichergestellt, dass der Filter zu jeder Zeit eine Temperatur über 220 °C besitzt, um die Kondensation von Ammoniumchlorid, eine damit einhergehende Verlegung der Rohrleitungen und das Blockieren von Ventilen zu vermeiden.

Im Betrieb werden die aus dem Vergaser durch den Zyklon ausgetragenen Partikel im Heißgasfilter an den Filterkerzen abgeschieden. Durch periodisches Rückspülen der Filterkerzen mittels CO_2 wird der sich bildende Filterkuchen gelöst und in den Konus gefördert. Von dort wird der Filterstaub mittels einer Zellenradschleuse aus dem Konus in den darunter positionierten Staubsammelbehälter ausgetragen. Die Steuerung der Zellenradschleuse erfolgt dabei mittels Zweipunktregelung durch die beiden mittleren Füllstandsschalter im Konus des Heißgasfilters. Der unterste Füllstandsschalter dient als Sicherheitseinrichtung, um eine dauerhafte Überdeckung der Zellenradschleuse mit bereits abgekühltem Filterstaub zu

gewährleisten. Der oberste Schalter dient ebenfalls als Sicherheitseinrichtung, um einen Anstieg des Filterstaubs bis zu den Filterkerzen und einem damit einhergehenden, sehr starken Anstieg des Druckverlusts sicher zu vermeiden. Die oberen beiden Schalter nutzen ein kapazitives Messprinzip. Die unteren beiden Füllstandsschalter sind aufgrund des geringen zur Verfügung stehenden Platzes als Mikrowellenschalter ausgeführt. Am Fuß des Heißgasfilters sind außerdem konzentrisch vier Düsenstöcke platziert, die bei Bedarf mit CO₂ durchströmt werden können. Damit wird der Filterrückstand fluidisiert und so einer Brückenbildung oberhalb der Zellenradschleuse entgegengewirkt.

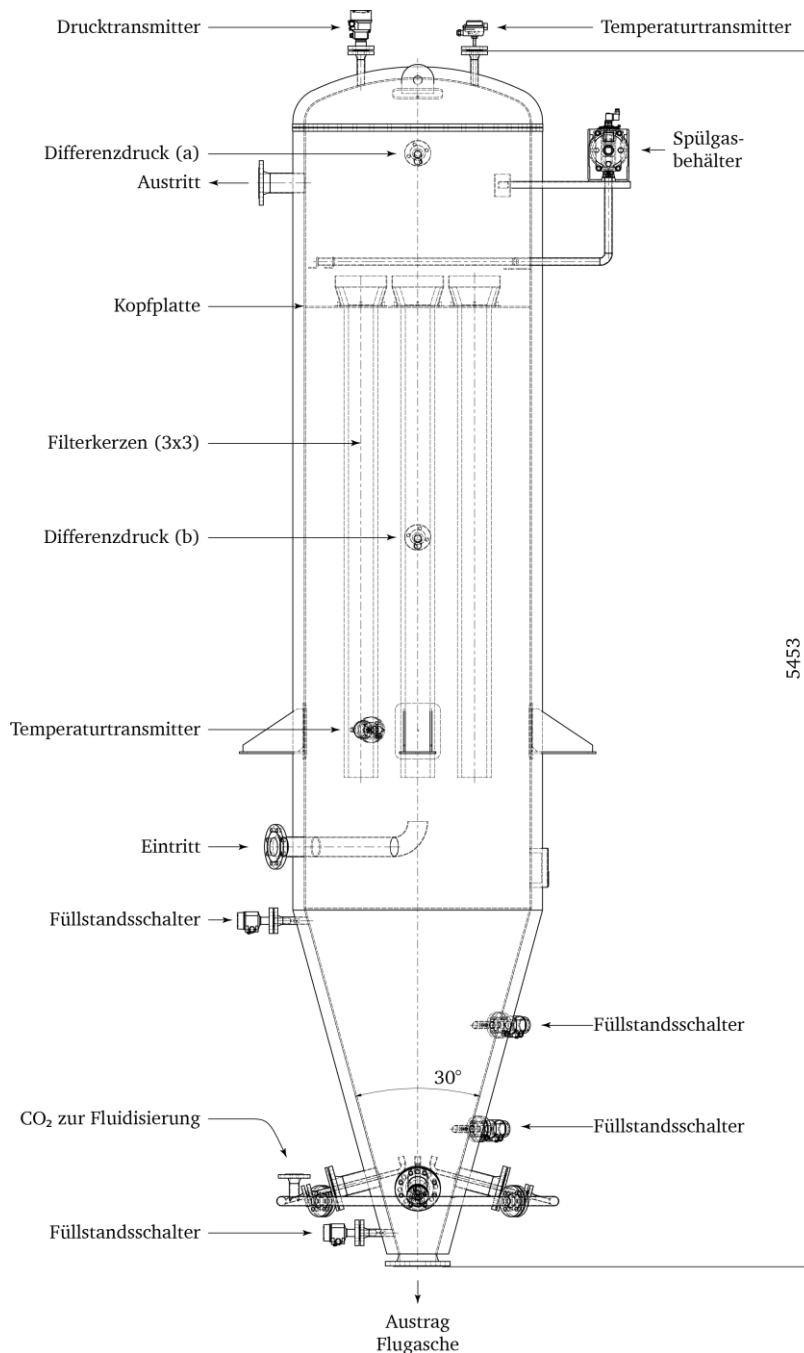


Abbildung 62 Zeichnung des Heißgasfilters der Pilotanlage (Darstellung der Firma TREMA Verfahrenstechnik GmbH)

Der in Abbildung 63 dargestellte Staubsammelbehälter hat ein Volumen von ca. 800 L und ist mit einer Waage füllstandsüberwacht. Sobald 150 kg an Filterstaub im Staubsammelbehälter angefallen sind, wird durch den Anlagenfahrer die Wechselfprozedur eingeleitet. Hierzu wird die Zellenradschleuse gestoppt und der nachgeschaltete Schieber geschlossen, um den Staubsammelbehälter vom Prozess zu trennen. Danach erfolgt die Inertisierung des Behälters mit Stickstoff, um im Behälter gegebenenfalls vorhandenes CO auszuspülen. Nachdem messtechnisch sichergestellt wurde, dass die CO-Konzentration im Behälter unterhalb des Arbeitsplatzgrenzwertes von 60 ppm gefallen ist, wird der Behälter vom Schichtpersonal abgekoppelt, geleert und wieder mit dem Filter verbunden.

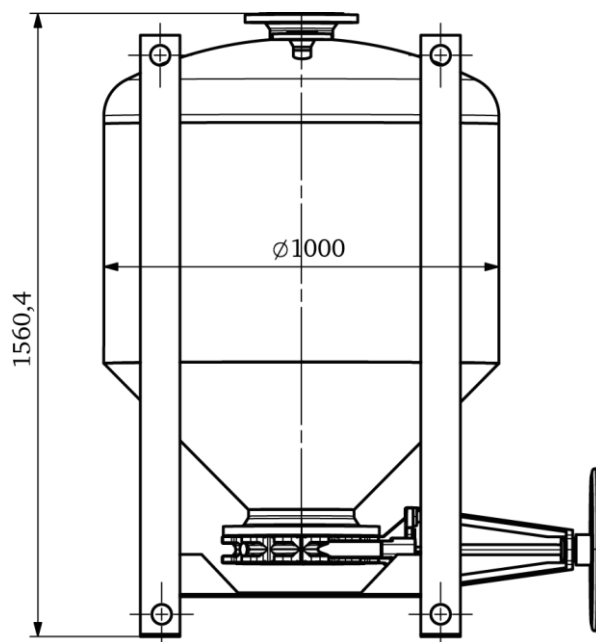


Abbildung 63 Staubsammelbehälter

Die Zellenradschleuse sowie ein zusätzlicher Schieber, der beim Wechseln des Behälters zum sicheren Abschluss des Prozesses verwendet wird, werden dauerhaft mit einer kleinen Menge CO₂ beaufschlagt. Dies ist notwendig, um die Bildung einer zündfähigen Atmosphäre um die Fallleitung des Heißgasfilters sicher zu vermeiden. Ein Ausfall der CO₂-Versorgung wird daher mittels eines Durchflussschalters detektiert und führt zum Entkoppeln und automatischen Inertisieren der Gasaufbereitungsanlage.

Neben der betrieblichen Aufgabe, den nachgeschalteten Rohgaswäscher vor hoher Staubbelastung zu schützen, soll im Heißgasfilter die Leistungsfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit verschiedener Materialien für die Filterkerzen getestet werden. Außerdem wird der Filterstaub zur weiteren Untersuchung aus dem Synthesegasstrom abgetrennt. In der Grundauslegung werden als Filterkerzen *Pyrotex KE 85* Kerzenelemente der Firma BWF Offermann verwendet. Diese bestehen aus 10 μm bis 20 μm dicken Silikatfasern,

die miteinander verfilzt sind und so formstabile Kerzen mit einem Durchmesser von 150 mm bilden [130]. Dieses Filtermaterial kam bisher hauptsächlich für kohlegefeuerte Kessel zur Anwendung und wird in dieser Pilotanlage erstmals für Synthesegas eingesetzt [131]. Es können jedoch auch andere mineralfaserbasierte, keramische oder metallische Filterwerkstoffe in die Kopfplatte eingehängt werden. Als wesentlicher Prozessparameter wird im Heißgasfilter der Differenzdruck über die Filterkerzen überwacht. Zudem kann sowohl vor dem Filter, innerhalb der bestehenden HTW-Pilotanlage, als auch nach dem Heißgasfilter, in der neuen Pilotgasaufbereitung, mittels eines Rohrausbaustücks eine isokinetische Staubmessung installiert werden, um die Effektivität des Filters während des Betriebs der Anlage beurteilen zu können. Ohne eine installierte Online-Staubmessung erfolgt die Beprobung des Filterstaubs aus dem Staubsammelbehälter im Zuge des Behälterwechsels. Nach einer Versuchskampagne werden durch optische Inspektion der Filterkerzen mittels Endoskopkamera oder über ein Mannloch Veränderungen an den Filterkerzen sowie ein eventuelles Schadensbild aufgenommen.

Die Verwendung eines Heißgasfilters zur Staubabscheidung erlaubt als weitere Möglichkeit die Untersuchung des in-situ Claus-Prozesses nach der Rohgaskühlung. Hierzu wird das Synthesegas nach dem Rohgaskühler mit einer geringen Menge O_2 versetzt, um die Schwefelverbindungen im Synthesegas, vorrangig H_2S , zu elementarem Schwefel zu oxidieren und im Heißgasfilter abzuscheiden. Großtechnisch ist dieses Verfahren interessant, da so weniger Schwefel in der Sauergaswäsche entfernt werden muss.

5.2.2 Rohgaswäsche

In der Rohgaswäsche werden das staubarme Synthesegas aus dem Heißgasfilter auf ca. 70 °C abgekühlt und der restliche Staub sowie die wasserlöslichen Komponenten, im Wesentlichen HCl und NH_3 , abgeschieden. Hierzu kommt die in Abbildung 64 dargestellte Waschkolonne aus warmfestem Druckbehälterstahl zum Einsatz. Die Kolonne hat eine Höhe von ca. 11 m und einen Durchmesser von ca. 250 mm mit einem auf ca. 800 mm aufgeweiteten Sumpfbereich. Aufgrund der geringen Korrosionsbeständigkeit des unlegierten Stahls hat die Kolonne eine Wandstärke von 12 mm, von denen 6 mm als Korrosionszuschlag vorgesehen sind. Der Einsatz von austenitischem Edelstahl wurde erwogen, ist jedoch aufgrund der hohen notwendigen Legierung, beispielsweise als 1.4562, ökonomisch in einer Versuchsanlage nicht sinnvoll und aufgrund der begrenzten Betriebsstunden einer Pilotanlage technisch nicht notwendig.

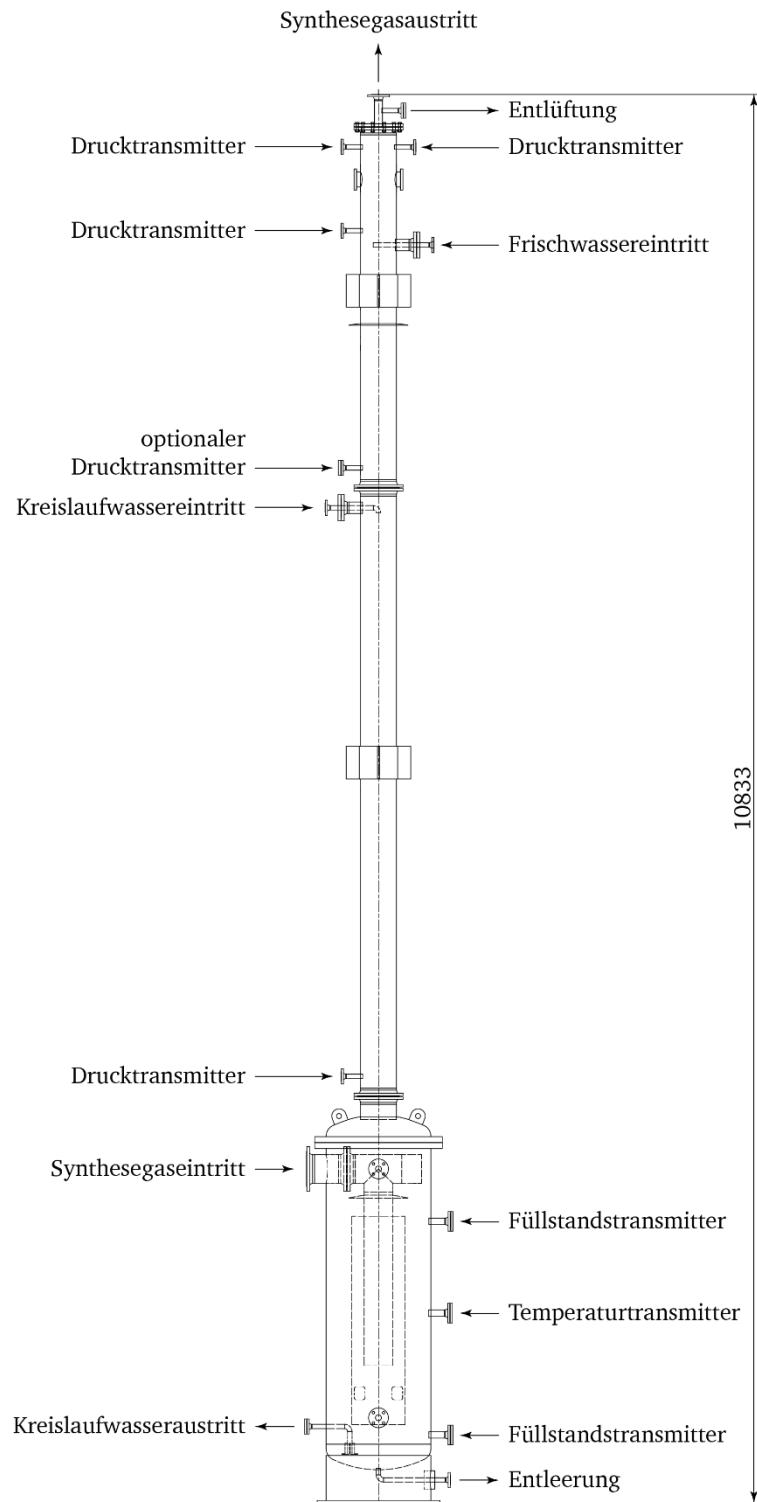


Abbildung 64 Zeichnung des Rohgaswäschers (Darstellung der Firma W+Z Rohrsystem-Technik GmbH)

Die Kolonne wird am Kopf mit Frischwasser versorgt. Aus dem Sumpf der Kolonne wird Kreislaufwasser abgezogen und im Mittelteil wieder zugegeben, um die Absorption der wasserlöslichen Bestandteile zu verbessern. Das Synthesegas aus dem Heißgasfilter wird über ein Tauchrohr in die Wasservorlage im Sumpf der Kolonne geleitet und dort gekühlt. Das abgekühlte und gereinigte Synthesegas verlässt die Kolonne am Kopf. Die wesentlichen Ströme sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

Tabelle 31 Ein- und Austrittsströme des Rohgaswäschers

	Temperatur	Massenstrom	Wasseranteil
Frischwasser	25 °C	134 kg/h	–
Kreislaufwassereintritt	72 °C	112 kg/h	–
Kreislaufwasseraustritt	72 °C	224 kg/h	–
Synthesegaseintritt	ca. 350 °C	187 kg/h	33 kg/h
Synthesegasaustritt	69 °C	209 kg/h	55 kg/h

Um den Stoffaustausch zwischen Kreislaufwasser und Synthesegas zu verbessern, sind unterhalb des Kreislaufwassereintritts über eine Höhe von 3,9 m Füllkörper des Typs Raschig SuperRing #0.7 installiert. Oberhalb des Kreislaufwassereintritts werden aufgrund der sehr geringen Flüssigkeitsbelastung zwei Siebböden für den Kontakt von Frischwasser und Synthesegas verwendet. Der Gesamtdruckverlust über den Rohgaswäscher beträgt gemäß der Auslegung ca. 15 mbar, wobei ca. 5 mbar auf die Füllkörper abfallen. Am Kopf der Kolonne, oberhalb der Frischwasserzufuhr befindet sich ein Tropfenabscheider. Der Rohgaswäscher besitzt eine Füllstandsregelung für den Sumpf der Kolonne. Der Normalfüllstand von ca. 1,2 m wird gehalten, indem überschüssiges Wasser über den Kreislaufwasseraustritt ausgeschleust wird. Bei stark fallendem Füllstand besteht die Gefahr, dass das Tauchrohr freigelegt wird. Dann könnte es zu einem Durchbruch von heißem Synthesegas in die auf nur noch 209 °C ausgelegten Rohrleitungen und einem Anlagenschaden mit potentiell Personenschaden kommen. Daher wird der Füllstand zusätzlich redundant und SIL-zertifiziert überwacht und bei Unterschreitung die komplette Gasaufbereitung vom Vergaser entkoppelt.

Der Rohgaswäscher erfüllt in der Pilotanlage im Wesentlichen betriebliche Aufgaben. Grundsätzlich kann er aber auch genutzt werden, um die Wirkung von verschiedenen Zuschlagstoffen zur besseren Abscheidung der wasserlöslichen Komponenten im Synthesegas zu untersuchen.

5.2.3 Rohgaskompression

Die Rohgaskompression stellt den Übergang vom atmosphärisch betriebenen Niederdruckteil zum Hochdruckteil der Gasaufbereitung dar. Die Druckerhöhung erfolgt mittels einstufiger Kompression von 950 mbara auf ca. 6 bara. Der erhöhte Druck wird in den nachfolgenden Konvertierungsstufen und Wäschen benötigt, um ausreichend Aktivität bzw. Absorption bei geringeren Apparatedurchmessern zu erreichen und den Druckverlust der nachfolgenden Prozessschritte zu überwinden. Für die Rohgaskompression werden keine Untersuchungsziele definiert oder vorgegeben.

Grundsätzlich wird von Katalysatorherstellern für die im Prozess folgende Hydrolyse oder Wassergaskonvertierung gefordert, dass das Synthesegas ölfrei ist, da jegliche Ölfracht den Katalysator mit einem Film überzieht und die aktiven Zentren blockiert. Weiter kann es unter Umständen zur Verkokung am Katalysator kommen. Daher werden für derartige Anwendungen in Großanlagen grundsätzlich ölfreie Verdichter verwendet. Aufgrund der Verwendung der Gasaufbereitungsanlage als Pilotversuchsanlage sind die Betriebsstunden gegenüber kommerziellen Großanlagen stark reduziert. Daher kommt in der Versuchsanlage ein Schraubenverdichter mit Öleinspritzung zum Einsatz. Die Ölfracht wird in einem nachgeschalteten Ölabscheider auf $3 - 5 \text{ mg/Nm}^3$ reduziert. Der verbleibenden Ölfracht wird durch Inertmaterial vor dem Katalysatorbett Rechnung getragen. Die Bemessung der Menge erfolgte nach [132] für eine Ölaufnahme von bis zu 5 Massen-% innerhalb von 15 Versuchswochen. Danach muss ein Austausch des Inertmaterials erfolgen.

Der Rohgaskompressor selbst ist für ein Druckverhältnis von ca. 9 ausgelegt und kann mittels Drehzahlregelung Gasvolumenströme von $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ bis $204 \text{ Nm}^3/\text{h}$ liefern. Ein vereinfachtes Fließbild inklusive der Regelung ist in Abbildung 65 dargestellt. Die Drehzahlregelung erfolgt dabei auf den Saugdruck des Kompressors, um selbsttätig auf eine schwankende Synthesegasbereitstellung aus dem HTW-Vergaser reagieren zu können. Falls die Synthesegasmenge vom Vergaser unter die Mindestmenge von $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ fällt, wird ein Bypass um den Verdichter geöffnet und ein Teil des Synthesegases wird im Kreislauf gefahren. Falls die Synthesegasmenge über die maximale Kapazität des Verdichters steigt, wird das überschüssige Synthesegas von der HTW-Anlage direkt zur Brennkammer geleitet.

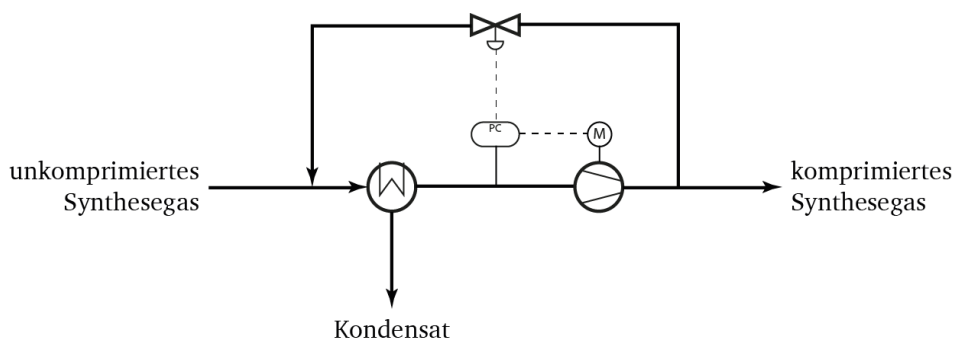


Abbildung 65 Vereinfachtes Fließbild der Rohgaskompression in der Pilotanlage

Da die Rohgaskompression der letzte Prozessschritt im Niederdruckteil der Anlage ist, wird hier kontinuierlich überwacht, ob es durch Falschlucht zu einem Sauerstoffeintrag in das Synthesegas kommt. Eine Überschreitung der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für das Synthesegas muss dabei für alle in der Gasreinigung auftretenden Temperaturen und Drücke sicher vermieden werden. Die SGK für Umgebungsbedingungen können der Literatur entnommen werden [133]. Die Abhängigkeit der SGK von den Prozessbedingungen wurde von Hirsch und Brandes [134]

untersucht. Dabei kann die Temperaturabhängigkeit der SGK bis ca. 300 °C mittels eines Faktors nach Gleichung (59) beschrieben werden. Über 300 °C hinaus ist der lineare Zusammenhang von SGK und Temperatur nicht grundsätzlich gültig. Für die Druckabhängigkeit gibt es bisher keine experimentell abgesicherten Regeln. Qualitativ wurde von Hirsch und Brandes [134] festgestellt, dass es bei leichten Druckerhöhungen bis zu 10 bar zu einem Anstieg der SGK kommt. Unterdruck dagegen verursacht grundsätzlich eine absinkende SGK.

$$SGK(T) = SGK(T_0) (1 + k_s(T - T_0)) \quad (59)$$

Im Synthesegas sind Wasserstoff und CO die wichtigsten brennbaren Bestandteile. Alle anderen brennbaren Komponenten im Synthesegas (CH₄, H₂S, COS, NH₃, HCN, Benzol und andere Kohlenwasserstoffe) kommen in Konzentrationen von deutlich unterhalb ihrer unteren Explosionsgrenze vor. Die höchsten Temperaturen in der Anlage sind auf der Niederdruckseite im Heißgasfilter zu erwarten. Dort können Temperaturen bis 400 °C bei einem leichten Unterdruck von mindestens 800 mbara auftreten. Auf der Hochdruckseite sind die höchsten Temperaturen bei der COS-Hydrolyse zu erwarten. Dort können bis zu 380 °C bei bis zu 8,5 bara auftreten. Für reinen Wasserstoff und reines CO ergibt sich unter Annahme einer weiterhin proportionalen Temperaturabhängigkeit der SGK über 300 °C hinaus sowie unter Vernachlässigung des Einflusses des Druckes eine SGK von 1,4 mol-% bzw. 1,7 mol-% bei 400 °C. In Tabelle 32 sind die in der Literatur verfügbaren Werte zur Sauerstoffkonzentration zusammengefasst.

Tabelle 32 Daten der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für Luftsauerstoff [133, 134]

	SGK bei 20 °C [133]	Temperaturabhängigkeit der SGK bis 300°C	Abgeschätzte SGK bei 400 °C
Kohlenmonoxid	4,3 mol-%	-0,0018 K ⁻¹	1,4 mol-%
Wasserstoff	4,3 mol-%	-0,0016 K ⁻¹	1,7 mol-%

Da die Temperaturen außerhalb des experimentell belegten Proportionalitätsbereichs liegen und die Abhängigkeit vom Druck experimentell nicht gesichert ist, muss die Sauerstoffgrenzkonzentration mit ausreichend großem Sicherheitsabstand gewählt werden. Als Analysator kommt ein auf der Saugseite des Kompressors installiertes Spektrometer mit durchstimmbarem Diodenlaser (TLDAS) zum Einsatz. Dieser wird auf 0,1 Vol.-% als O₂-Grenzwert eingestellt. Eine Überschreitung des Grenzwertes führt zum Entkoppeln der Gasaufbereitung sowie zum automatischen Inertisieren des Niederdrucksystems.

5.2.4 Wassergaskonvertierung und Hydrolyse

In der Pilotanlage sind eine einstufige Wassergaskonvertierung sowie eine Hydrolyse vorgesehen. Die Wassergaskonvertierung wird im Gegensatz zur Hydrolyse bei der Erstinbetriebnahme der Gasreinigungsanlage noch nicht realisiert sein, sondern in einer der folgenden Ausbaustufen ergänzt. Eine grundsätzliche Konzeption sowie die Definition der Untersuchungsziele haben dennoch bereits stattgefunden. Das Fließbild der katalytischen Konvertierungsstufen ist in Abbildung 66 dargestellt.

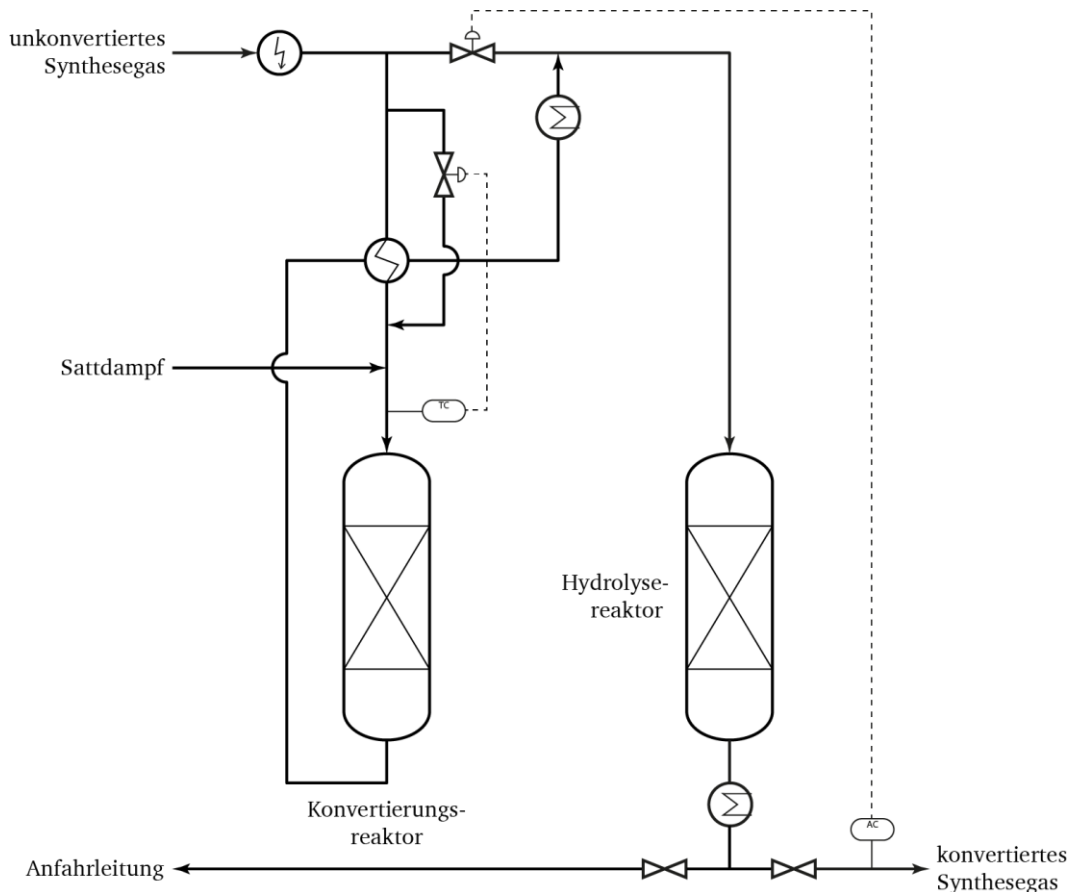


Abbildung 66 Vereinfachtes Fließbild der katalytischen Konvertierungsstufen in der Pilotanlage

Das unkonvertierte Synthesegas aus der Rohgaskompression wird durch einen elektrischen Strömungserhitzer auf ca. 210 °C vorgewärmt. Die dann folgende Wassergaskonvertierung ist als einstufige Sauer-gaskonvertierung vorgesehen. Eine mehrstufige Konvertierung ist nicht notwendig, da die gewünschten Syntheseprodukte (Fischer-Tropsch-Produkte oder Methanol) ein $H_2:CO$ -Verhältnis von ca. 2:1 benötigen, welches sich leicht mit einer einstufigen Konvertierung einstellen lässt. Vor dem Konvertierungsreaktor wird das Gas in einem regenerativen Wärmetauscher mittels temperaturgesteuerter Bypass-Regelung auf 325 °C aufgeheizt sowie der Wasseranteil des Gases durch Zugabe von Sattedampf auf ca. 35 % erhöht. Damit kann im Konvertierungsreaktor ein $H_2:CO$ -Verhältnis von ca. 5:1 erreicht werden. Der

zylindrische Konvertierungsreaktor wird mit ca. 240 L Katalysator für eine sehr niedrige Raumgeschwindigkeit von ca. 300 h^{-1} ausgelegt sowie um ein Inertbett vor dem aktiven Katalysator ergänzt. Das Inertbett gleicht den deaktivierenden Einfluss von Komponenten im Synthesegas, insbesondere der verbleibenden Ölfracht aus dem Rohgaskompressor, aus. Für den Einsatz im Konvertierungsreaktor ist ein Co-Mo-Katalysator, z. B. K8-11HA von Johnson Matthey, vorgesehen [135].

Das Gas aus der exothermen Konvertierung wird schließlich im regenerativen Wärmetauscher sowie einem weiteren Kühler abgekühlt und mit einem Bypassstrom um die Konvertierungsstufe gemischt. Um das gewünschte $\text{H}_2\text{:CO}$ -Verhältnis für die Produktsynthese zu erhalten, wird die Zusammensetzung durch einen Gasanalysator nach der Hydrolyse überwacht.

Im der Konvertierung nachgeschalteten Hydrolysereaktor erfolgt die Hydrolyse von COS sowie HCN nach Gleichung (60) bzw. (61). Die Hydrolyse ist notwendig, da die aminbasierte Sauergaswäsche in der Pilotanlage kein COS absorbieren kann. Der Hydrolysereaktor ist als zylindrischer Druckbehälter ausgeführt. Es kommt der Co-Zn-Katalysator PURASPEC 2312 von JohnsonMatthey zum Einsatz. Die Auslegung erfolgte, wie bei der Konvertierung, für eine geringe Raumgeschwindigkeit von ca. 350 h^{-1} . Auch wird erneut ein Inertbett vor dem Katalysator platziert, um die Ölfracht aus dem Rohgaskompressor zu absorbieren. Als Inertmaterial wird dabei ein Bett aus keramischen Kugeln mit einem Durchmesser von 2 mm bis 4 mm verwendet. Nach der Hydrolyse wird das konvertierte Synthesegas auf ca. 75°C gekühlt und Richtung BTX-Wäsche geleitet.



Für den Anfahr- und Aufheizbetrieb der katalytischen Konvertierungsstufen existieren zusätzliche Leitungen, wie sie in Abbildung 67 dargestellt sind. Die im Fließbild eingezeichnete Anfahrleitung nach dem Hydrolysereaktor führt zurück vor den Rohgaskompressor. Im Anfahrbetrieb wird diese Leitung geöffnet und gleichzeitig die Bypassleitung um den Kompressor geschlossen. Über die HD-Stickstoffleitung wird das System mit Gas gefüllt und mittels Kompressor zirkuliert, bis eine ausreichende Temperatur in den Reaktoren erreicht ist. Dann wird der Stickstoff nach dem Hydrolysereaktor Richtung Brennkammer ausgeschleust. Die Abgänge nach dem Kompressor Richtung Kamin und Brennkammer sind für den Anfahrbetrieb bzw. für den Betrieb der Gasaufbereitung ohne Hochdruckteil vorgesehen.

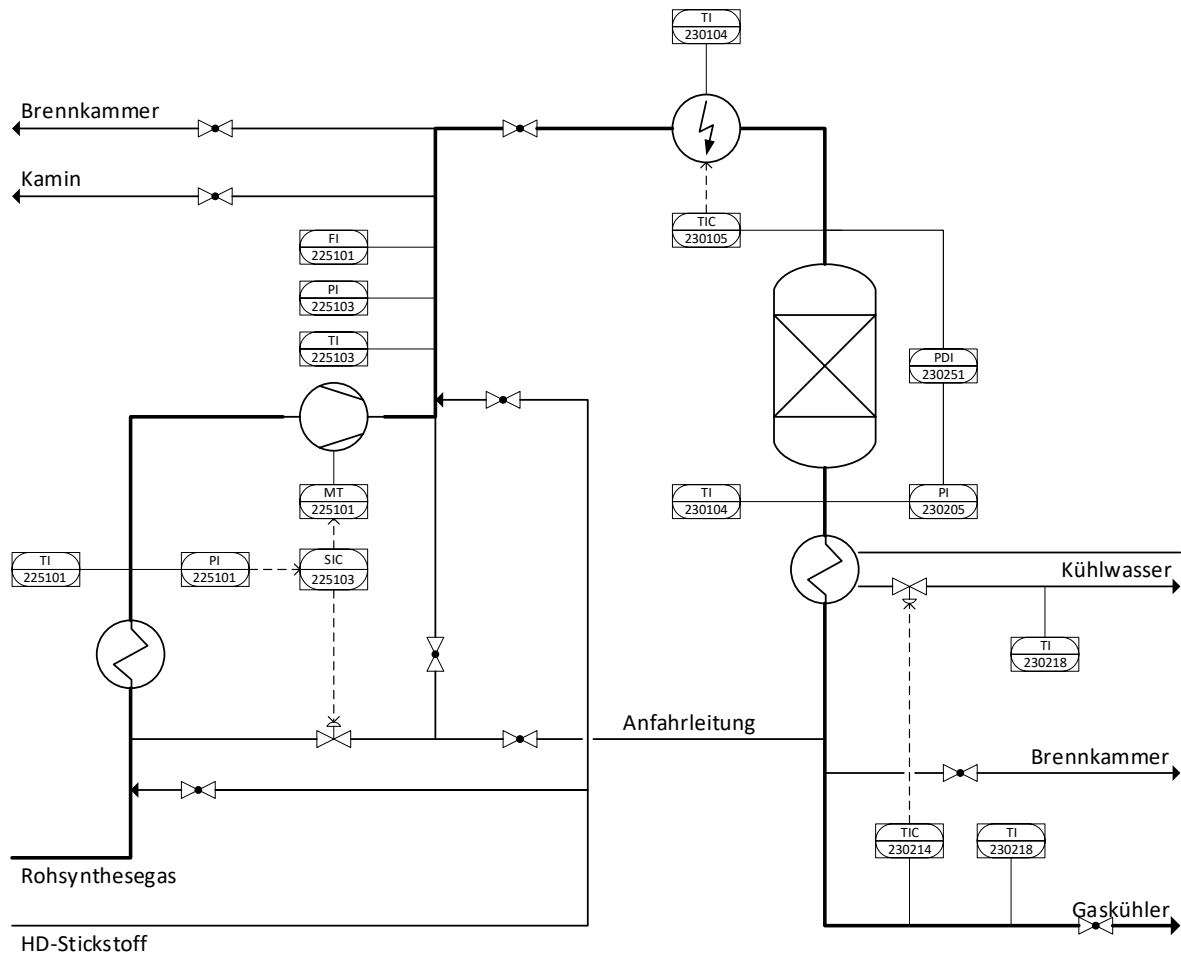


Abbildung 67 Fließbild der katalytischen Konvertierungsstufen inklusive Rohgaskompression

Die beiden katalytischen Reaktoren erlauben es, die Eignung von verschiedenen Katalysatoren für reale Zusammensetzungen von Vergaserproduktgasen aus verschiedenen Einsatzstoffen zu prüfen. Hierzu können die Katalysatorbetten nach einer Kampagne leicht gegen andere getauscht werden. Neben der grundsätzlichen Eignung der Katalysatoren in mehrwöchigen Tests soll vor allem das Verhalten bei variierender Gaszusammensetzungen, wie sie bei heterogenen Einsatzstoffen zu erwarten sind, sowie bei wechselnder Gasbelastung, insbesondere für die Konvertierung, untersucht werden. Transienten bei Gasbelastung ergeben sich z.B. beim Einsatz in Polygenerationsanlagen durch den Wechsel von der Synthese zu einer CO₂-freien Stromproduktion. Hierbei würde der Bypass um die Konvertierungsstufe geschlossen und der komplette Gasstrom durch die Konvertierung geleitet werden.

5.2.5 BTX-Wäsche

Um die Sauer gaswäsche vor kondensierbaren Kohlenwasserstoffen, insbesondere Benzol, Toluol und Xylol, zu schützen, müssen diese zuvor abgeschieden werden. Die Abscheidung erfolgt in der Pilotanlage mittels einer neuartigen, von Thielert et al. entwickelten, Fettsäuremethylester/Biodiesel basierten BTX-Wäsche [45, 136], die bei ca. 30 °C und somit

unterhalb des Taupunkts des Synthesegases erfolgt. Die BTX-Wäsche ist zur Abscheidung des wässrigen Kondensats zweistufig aufgebaut. Die erste Stufe dient der Gaskühlung und Abscheidung des Kondensats während die zweite Stufe für die Absorption der BTX-Fraktion entsprechend des von Thielert et al. patentierten Verfahrens benötigt wird. Im nachgeschalteten Regenerationsprozess wird der Biodiesel wiederaufbereitet und die BTX-Komponenten abgetrennt.

Die erste Stufe der BTX-Wäsche ist in Abbildung 68 dargestellt. Im Gaskühler erfolgt die Kühlung des Synthesegases aus der katalytischen Konversionsstufe von ca. 75 °C auf 28 °C bei 3,2 bara mittels eines Gemischs aus ca. 50 Vol.-% Rapsmethylester (RME) und 50 Vol.-% Umlaufwasser. Der DN250 Edelstahlgaskühler ist für eine hohe Flexibilität bei der Wahl des Betriebspunkts mit zwei 2 m hohen strukturierten Packungen des Typs 250Y ausgerüstet. Der Nenndurchsatz an Gemisch beträgt ca. 2 m³/h und liegt damit ca. zwei Größenordnungen über der Entnetzungsgrenze der strukturierten Packungen [137]. Die Gasbelastung in der Kolonne liegt bei ca. $0,8 \sqrt{Pa}$ und damit ca. um den Faktor 5 unterhalb der Flutgrenze für die Nennflüssigkeitsbelastung [137].

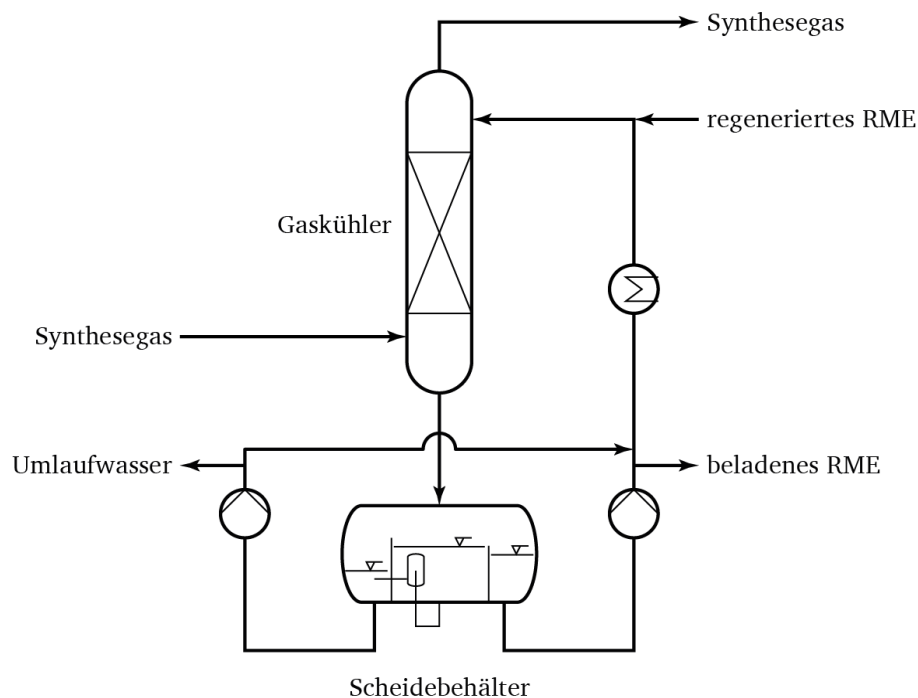


Abbildung 68 Vereinfachtes Fließbild der Gaskühlung mit Rapsmethylester in der Pilotanlage

Durch die Temperaturabsenkung in der Kolonne wird ein wesentlicher Teil des Dampfes sowie verschiedene Kohlenwasserstoffe aus dem Synthesegas kondensiert bzw. desublimiert und im RME-Wasser-Gemisch gelöst. Außerdem erfüllt der Gaskühler die Aufgabe, Ammoniak, welches im Rohgaswäscher aufgrund der dort herrschenden Temperatur von ca. 70 °C nur zu ca. zwei Dritteln abgeschieden werden konnte und durch Hydrolyse von HCN im Hydrolysereaktor

gebildet wurde, im Umlaufwasser zu lösen. Das RME-Wasser-Gemisch aus dem Gaskühler wird im darunterliegenden Scheidebehälter getrennt. Füllstandsgeregelt wird ein Teil des Umlaufwassers ausgeschleust, um das Gaskondensat aus dem Prozess abzuführen. Außerdem wird ein Teil des beladenen RMEs an die Benzolregeneration abgeleitet, um die Absorptionsfähigkeit für BTX im Gaskühler aufrechterhalten zu können. Das restliche Umlaufwasser wird wieder mit dem RME aus dem Scheidebehälter gemischt, auf 28 °C abgekühlt und zusammen mit einem Make-Up-Strom aus regeneriertem RME dem Kopf des Gaskühlers zugeführt. Die wichtigsten Prozessdaten des Gaskühlers sind in Tabelle 33 zusammengefasst.

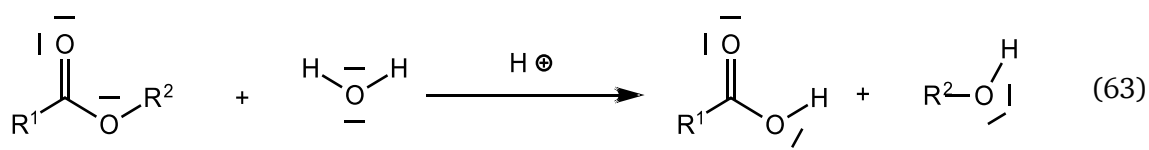
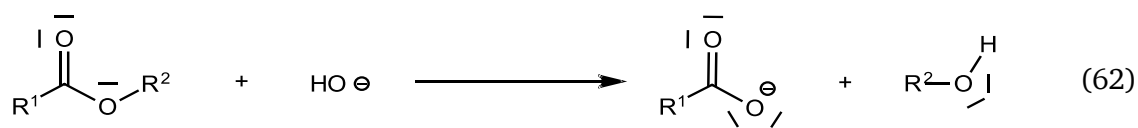
Tabelle 33 Ein- und Austrittsströme des Gaskühlers

	Temperatur	Massenstrom
Umlaufwassereintritt	28 °C	1000 kg/h
Waschöleintritt	28 °C	896 kg/h
Synthesegaseintritt	75 °C	188 kg/h
Synthesegasaustritt	29 °C	168 kg/h

Für den bestimmungsgemäßen Betrieb des Gaskühlers ist die Funktion des Scheidebehälters von entscheidender Bedeutung. Eine Überwachung erfolgt hierbei über das am Überlauf des Scheidebehälters installierte Schauglas. Damit die Trennung des Fettsäuremethylesters inklusive der unpolaren Kohlenwasserstoffe von der wässrigen Phase erfolgen kann, ist sowohl eine ausreichende Verweilzeit im Scheidebehälter zur Ausbildung und Beibehaltung einer intakten Trennschicht zwischen beiden Phasen als auch die Vermeidung von Emulsionen wichtig. Die Verweilzeit im Behälter wird durch das Volumen der Beruhigungszone (ca. 1 m³) sowie den Volumenstrom an Kreislauföl (ca. 2 m³/h) bestimmt und ist in der Pilotanlage in der Größenordnung von 30 min eingestellt. Die Trennschicht könnte durch das einlaufende Kreislauföl und den Abzug der beiden Phasen gestört werden. Daher wird das Kreislauföl über einen Verteiler in der Wasserphase unterhalb der Trennschicht waagrecht zugeführt. Der Abzug der hydrophoben Phase mit geringerer Dichte erfolgt über ein breites Wehr mit geringer Strömungsgeschwindigkeit. Der Abzug der wässrigen Phase findet am Boden des Behälters statt. Es ist ein Wirbelbrecher im Stutzen am Boden des Behälters zum Wasserüberlauf installiert, um hier eine Wirbelbildung zu unterbinden.

Die Bildung von Emulsionen bei Öl-Wasser-Gemischen ist im Bereich der Erdölförderung ein bekanntes Problem. Insbesondere die Asphaltene im Erdöl führen zur Stabilisierung der Emulsion, da sie als hochviskose und polare Bestandteile im sonst unpolaren Erdöl als stabile Emulgatoren auftreten [138]. Bei der BTX-Wäsche mittels Biodiesel ist dagegen eine Emulsion

von Fettsäuremethylester und Wasser grundsätzlich nicht zu erwarten, da die verwendeten Ester keine Löslichkeit in Wasser aufweisen. Die Bildung einer Emulsion könnte jedoch durch eine Verseifung der Ester nach Gleichung (62) oder durch hydrolytische Esterspaltung nach Gleichung (63) ausgelöst werden. Hierdurch werden langkettige Tenside in Form von langkettigen Carbonsäuren erzeugt, welche als viskose und damit stabile Emulgatoren wirken können. Um dies zu vermeiden, wird Propionsäure als Emulsionsbrecher vorgehalten. Diese kurzkettige Carbonsäure erfüllt dabei drei Funktionen. Aufgrund der Löslichkeit sowohl in der Wasser- als auch der Ölphase kann die Propionsäure an den Grenzflächen die viskosen Emulgatoren verdrängen und so den metastabilen Zustand der Emulsion aufheben. Außerdem verringert die Propionsäure im Ammoniumhydrogencarbonat-Puffersystem den pH-Wert und wirkt dadurch der basischen Verseifung entgegen. Schließlich wird die Esterspaltung gehemmt, da durch die Propionsäure ein Überschuss an Carbonsäure in beiden Phasen vorhanden ist.



In der zweiten Stufe der BTX-Wäsche erfolgt nach der Gaskühlung die Absorption mit reinem RME bei einer konstanten Temperatur von 30 °C. Das Fließbild der zweiten Stufe inklusive der Waschölregeneration ist in Abbildung 69 dargestellt. Im Absorber erfolgt die Absorption der BTX-Komponenten, die im Gaskühler noch nicht kondensiert wurden. Hierzu kommen, wie im Gaskühler, zwei 2 m hohe strukturierte Packungen des Typs 250Y mit einem Durchmesser von 250 mm zum Einsatz. Die Gasbelastung ist aufgrund des geringeren Dampfanteils mit $0,7 \sqrt{\text{Pa}}$ etwas niedriger als im Gaskühler. Der Nenndurchsatz an RME als Absorptionsmittel liegt bei 250 L/h und ist damit ca. 1 Größenordnung oberhalb der Entnetzungsgrenze der Packungen. Das beladene Waschöl verlässt den Absorber durch den Sumpf und wird mittels einer Pumpe durch einen regenerativen Wärmetauscher sowie einen elektrischen Waschölerhitzer geleitet und auf den Siedepunkt des angereicherten Waschöls bei ca. 180 °C aufgeheizt.

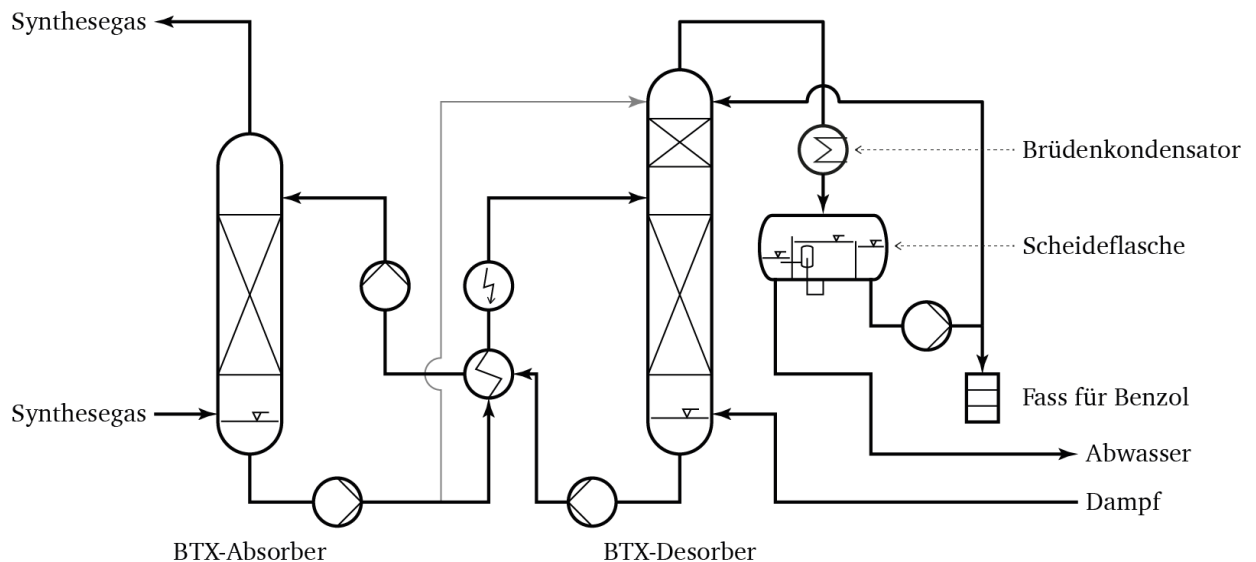


Abbildung 69 Vereinfachtes Fließbild des BTX-Absorber-Desorber-Systems in der Pilotanlage

Im darauffolgenden Desorber DN100 sind drei Packungen installiert. Von oben nach unten handelt es sich um 1 m Raschig Wire Pak 500X, 1,6 m Raschig Pak 350X und 1,4 m Raschig Pak 350X. Bei Raschig Wire Pak 500X ist die Packung aus einem Drahtnetz gefertigt, bei Raschig Pak 350X aus Edelstahlblechen. Das Zweiphasengemisch aus dem elektrischen Waschölerhitzer wird oberhalb der zweiten Packung in den Desorber geleitet. Zur Unterstützung der Desorption wird am Fuß der Kolonne Strippdampf hinzugegeben und so die Gasbelastung auf ca. $0,3 \sqrt{Pa}$ angehoben. Die Flüssigkeitsbelastung für die unteren beiden Packungen ist vergleichbar mit den Bedingungen im Gaskühler. Am Kopf der Kolonne muss die Temperatur auf ca. 105 °C eingestellt werden, um das Waschöl zurückzuhalten ohne den Strippdampf zu kondensieren. Hierzu werden oberhalb der Wire Pak 500X Packung im Nennbetrieb temperaturgeregelt ca. 10 L/h kaltes Rohbenzol hinzugegeben.

Im Anfahrbetrieb der Anlage, wenn noch kein Rohbenzol zur Verfügung steht, wird stattdessen kaltes, beladenes RME aus dem Absorber direkt zum Kopf geleitet. Die Flüssigkeitsbelastung am Kopf der Kolonne ist aufgrund der kleinen Rohbenzolgengen mit ca. 1 m/h bis 1,5 m/h relativ gering, liegt aber deutlich über der Entnetzungsgrenze von 0,05 m/h für die Wire Pak Packung. Die Benzolbrüden am Kopf der Desorber-Kolonne werden durch einen Brüdenkondensator geleitet und dort auf ca. 30 °C abgekühlt. In der nachfolgenden Scheideflasche wird das Abwasser vom Rohbenzol getrennt. Das Rohbenzol wird zunächst für die Kühlung am Kopf des Desorbers verwendet. Wenn ausreichend Benzol angefallen ist, kann dieses in ein Chemikalienfass geleitet werden. Im Waschölkreislauf existieren zwei Sammelbehälter, je einer für abgetriebenes und für angereichertes Waschöl, um Hold-Up in den Packungen sowie Verluste kompensieren zu können. Die wichtigsten Prozessdaten der zweiten Stufe der BTX-Wäsche sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34 Wichtige Prozessdaten der BTX-Wäsche

	Prozesswert im Nennbetrieb
Umlauf Waschöl	235 kg/h
Strippdampf zum Desorber	7 kg/h
Druck im Desorber	30 mbarg
Temperatur des Waschöls zum Absorber	31 °C
Temperatur des Waschöls zum Desorber	180 °C
Temperatur Kopfdämpfe am Desorber	100 °C

Für den ordnungsgemäßen Betrieb der BTX-Wäsche spielen die Temperaturen in den Kolonnen eine entscheidende Rolle. Damit Kühlung und Absorption getrennt voneinander stattfinden, muss das Synthesegas aus dem Gaskühler eine höhere Temperatur als die Waschflüssigkeit in der nachfolgenden Absorberkolonne besitzen. Andernfalls wird in der Absorberkolonne weiterer Dampf aus dem Synthesegas kondensiert und es kommt zur Wasseransammlung im Waschölkreislauf. Neben einer Reduktion der Absorptionsfähigkeit hat dies vor allem zur Folge, dass die mit dem Wassereintrag einhergehende Ammoniak-anreicherung im Absorber-Desorber-Kreislauf zu Korrosion im Waschölerhitzer und im Desorber sowie zur schnelleren Zersetzung des Biodiesels führen wird. Die Temperatur des Synthesegases am Kopf des Gaskühlers soll daher möglichst stabil ca. 2 °C niedriger als die Temperatur des RME in der nachfolgenden Absorberkolonne sein. Im Desorber ist die Temperatur am Kopf der Kolonne entscheidend. Hier muss sichergestellt sein, dass der Strippdampf nicht kondensiert aber gleichzeitig das Waschöl effektiv zurückgehalten wird. Die Temperatur soll entsprechend sicher oberhalb der Sättigungstemperatur des Dampfes eingestellt werden. Es wurden hierfür 105 °C als Zieltemperatur gewählt.

Das Hauptuntersuchungsziel für die BTX-Wäsche ist die Sammlung von Betriebserfahrung im Pilotmaßstab. Die Anlage, wie sie in der Pilotanlage realisiert ist, orientiert sich dabei am Patent von Thielert und Richter [45]. Beim Betrieb der BTX-Wäsche mit Biodiesel ergeben sich dabei einige konkrete Fragestellungen. Zunächst muss überprüft werden, ob im Scheidebehälter des Gaskühlers eine effektive Trennung der Wasser- von der Ölphase erfolgt und ob hier kurzkettige organische Säuren als Emulsionsbrecher geeignet sind. Des Weiteren soll in der Pilotanlage getestet werden, wie stabil Rapsmethylester beim Einsatz als Waschflüssigkeit ist, insbesondere bei den gegebenen Temperaturniveaus im Desorber von bis zu 180 °C und den basischen Bedingungen im Gaskühler. Falls es zu einer schnellen Alterung des Rapsmethylesters kommt, wird der Einsatz von verschiedenen Additiven in der Anlage untersucht werden können. In einer weiteren Ausbaustufe der Pilotanlage ist es zudem möglich, den Einfluss einer zusätzlichen

Stufe in der BTX-Wäsche zur besseren Abtrennung von Naphthalin aus dem Synthesegas mittels stärker regeneriertem Biodiesel zu testen, wie von Thielert et al. patentiert [136].

5.2.6 Sauergaswäsche

Die Sauergaswäsche zur Entfernung von CO_2 und H_2S erfolgt in der Pilotversuchsanlage in einem Absorber-Desorber-System mittels einer wässrigen Lösung aus MEA-aktiviertem MDEA. Das Fließbild der Wäsche ist in Abbildung 70 dargestellt. Die Absorption von CO_2 und H_2S erfolgt im DN250 Absorber über vier 3 m hohe Packungen Mellapak 350X bei ca. 3 bara und 45°C mit der Aminlösung. Oberhalb dieser vier Packungen ist eine weitere 1 m hohe Packung angeordnet, in der Umlaufwasser zirkuliert wird, um Aminaerosole im Synthesegasstrom zurückzuhalten. Das Umlaufwasser wird kontinuierlich mit vollentsalztem Speisewasser ergänzt, um Verdampfungsverluste in der Sauergaswäsche auszugleichen. Hierzu läuft das überschüssige Wasser über einen Überlauf am Sammler für das Umlaufwasser in die unteren Trennstufen des Absorbers.

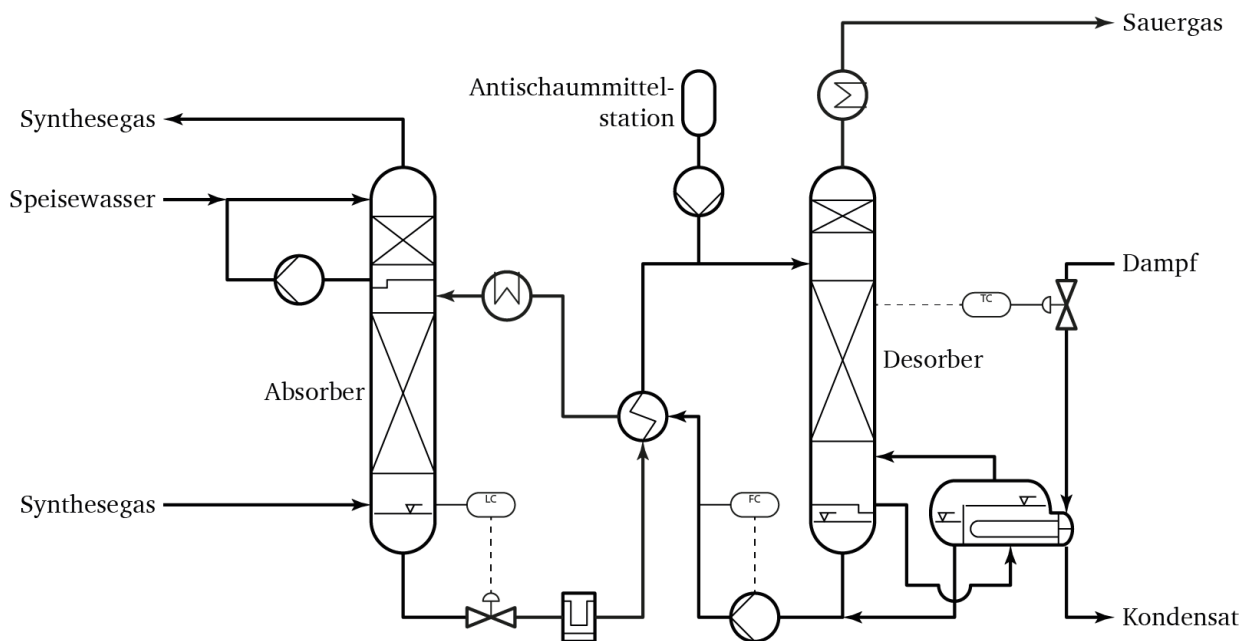


Abbildung 70 Vereinfachtes Fließbild der Sauergaswäsche in der Pilotanlage

Am Boden des Absorbers wird das beladene Amin füllstandsgeregt durch eine Filterstrecke mit zwei Aminfiltern und einem Aktivkohlefilter sowie durch einen regenerativen Wärmetauscher geleitet. Vor dem Eintritt in den Desorber besteht die Möglichkeit, mittels einer Antischaummittelstation dem beladenen Amin Additive hinzuzufügen. Für die ersten Versuche wird ein silikonbasiertes Antischaummittel vorgesehen, welches aufgrund seiner sehr niedrigen Oberflächenspannung den Zerfall von ggf. auftretenden Blasen und Schäumen unterstützt. Danach wird das Amin mit ca. 100°C und bei leichtem Überdruck von ca. 300 mbarg oberhalb

von drei Mellapak 250X Packungen mit einer Höhe von je 3,3 m im Desorber aufgegeben. Die drei Packungen entsprechen zusammen ca. 20 theoretischen Trennstufen. Beim Durchlaufen der Packungen werden die Sauergase mit Dampf aus dem Amin gestrippt. Am Sumpf des Desorbers ist ein mit 5 bara Sattdampf beheizter Reboiler angeschlossen. Hier wird das in der Aminlösung enthaltene Wasser teilweise verdampft. Die Regelung der Reboilerleistung erfolgt dabei auf die Temperatur in der obersten Packung der Abtriebsseite von 105 °C. Der Sumpf des Desorbers fungiert außerdem als Reservoir für das abgereicherte Amin, welches volumenstromgeregelt über eine Umwälzpumpe durch den regenerativen Wärmetäuscher und einen Kühler dem Absorber wieder zugeführt wird. Am Kopf des Desorbers befindet sich ein Kondensator, um den Sauergasstrom auf 45 °C abzukühlen und das Kondensat für den Verstärkerteil der Kolonne mit einer 1 m hohen Mellapak 350X bereitzustellen. Die Ventile im abgehenden Synthesegas- bzw. Sauergasstrom sorgen für die Druckregelung der beiden Kolonnen.

Die betriebliche Aufgabe der Sauergaswäsche besteht in der Bereitstellung von repräsentativem Synthesegas und Sauergas zur weiteren Verarbeitung und Untersuchung. Das Synthesegas wird als Ausgangsstoff für die Synthese von Methanol und Fischer-Tropsch-Produkten genutzt. Die Sauergaswäsche in der Pilotanlage wird dabei den Schwefelgehalt im Synthesegas auf ca. 10 ppm absenken können und somit nicht die Reinheitsanforderungen von Fischer-Tropsch- oder Methanol-Katalysatoren erfüllen. Vor einer nachfolgenden Synthese muss daher noch ein Guard Bed platziert werden. Zudem sollen sowohl Synthese- als auch Sauergas für innovative Wäschen bereitgestellt werden, wie zum Beispiel von Hannes und Liese veröffentlicht [139]. Hierzu sind entsprechende Abgänge in der Pilotanlage vorgesehen.

Als Untersuchungsziel für die Sauergaswäsche ist das Lastwechselverhalten definiert. Ein möglicher Einfluss auf die Trennleistung durch transiente Gasbelastung soll quantifiziert und Gegenmaßnahmen, z.B. durch geeignete Regelkonzepte der Waschmittelmenge zum Verhindern eines Durchbruchs von Schwefelkomponenten, sollen entwickelt und getestet werden. Im Rahmen dieser Promotion wurde für die physikalischen Rectisol-Wäsche schon Konzept erarbeitet und die Ergebnisse veröffentlicht [67]. Für dieses Untersuchungsziel sind beide Kolonnen so ausgelegt, dass der Nennbetriebspunkt ausreichend Spielraum für höhere und niedrigere Gas- und Flüssigkeitsbelastungen lässt. Die Gasbelastung ist dabei nach Gleichung (64) als Verhältnis des Gasvolumenstroms zum aktiven Querschnitt der Kolonne multipliziert mit der Betriebsdichte des Gases definiert. Analog ist die Flüssigkeitsbelastung als Verhältnis des Flüssigkeitsvolumenstroms zum Kolonnenquerschnitt nach Gleichung (65) definiert. Die Flüssigkeitsbelastung in der Absorberkolonne ist mit 70 m/h noch deutlich unter dem Maximalwert von ca. 200 m/h für die gewählten Packungen. Die Minimalbelastung bis

zum Entnetzen ist, wie für strukturierte Packung üblich, mit ca. 0,2 m/h weit unterhalb der zu erwartenden Betriebsregime [137]. Die Limitierung für den Flüssigkeitsstrom wird daher maßgeblich durch den Flüssigkeitsverteiler bestimmt, welcher für eine Belastung von ca. 40 m/h bis 80 m/h ausgelegt ist. Die Gasbelastung im Nennbetrieb mit 180 Nm³/h Rohgas aus dem Vergaser liegt bei ca. $0,5 \sqrt{Pa}$. Sie kann nach Auslegung um 60 % angehoben oder reduziert werden, ohne dass es zu einer wesentlichen Beeinflussung der Trennleistung der Kolonne kommt. Im Desorber liegt die Flüssigkeitsbelastung mit 42 m/h aufgrund des höheren Durchmessers etwas niedriger. Auch hier ist die Auslegung des Flüssigkeitsverteilers für 25 m/h bis 46 m/h für eine Limitierung der zulässigen Flüssigkeitsbelastung maßgeblich. Die Gasbelastung mit ca. $1,4 \sqrt{Pa}$ ist ebenfalls in einem weiten Bereich von ca. 40 % bis 150 % des Nennwerts variierbar.

$$F_g = \frac{\dot{V}_g}{A_{aktiv}} \sqrt{\rho_g} \quad (64)$$

$$F_l = \frac{\dot{V}_l}{A_{aktiv}} \quad (65)$$

Neben dem Lastwechselverhalten der Anlage kann grundsätzlich auch der Einsatz von anderen Waschmitteln untersucht werden. Zum Beispiel ist statt MEA-aktiviertem MDEA auch Piperazin-aktiviertes MDEA oder, für eine selektive Abscheidung von H₂S, reines MDEA denkbar. Der Einsatz von physikalischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Polyethylenglykol-Dimethylether aus dem Selexol-Prozess, ist auch möglich. Aufgrund des geringen Prozessdruckes von weniger als 5 bara und der damit einhergehend geringen Effektivität ist das jedoch nur für grundsätzliche Untersuchungen geeignet und lässt nur begrenzt Rückschlüsse auf das Verhalten kommerzieller Anlagen zu.

5.2.7 Synthese

Die Synthese kann an der Pilotversuchsanlage zur Polygeneration im Labormaßstab untersucht werden. Hierzu wird ein Teilstrom des Synthesegases mittels eines Kolbenverdichters auf 40 bar komprimiert und einem Syntheseteststand zur Verfügung gestellt. Als Syntheseteststand wurde im Rahmen dieser Arbeit eine existierende Versuchsanlage von RWE berücksichtigt. Dieser Teststand wurde bereits in früheren Forschungsprojekten zur Erzeugung von synthetischem Erdgas aus Wasserstoff und CO₂ verwendet [140] und später für die Synthese von Methanol oder Fischer-Tropsch-Produkten aus Synthesegas umgerüstet. Die Konzeption des Teststandes ist dementsprechend nicht Teil der vorliegenden Arbeit.

Ein vereinfachtes Fließbild der Synthesegasbereitstellung ist in Abbildung 71 zu sehen. Das Synthesegas wird hinter der Sauergaswäsche entnommen und mit einem unregelmäßig, 1-stufigen Kolbenverdichter auf den Enddruck von 40 bar komprimiert. Der Kolbenverdichter selbst wird mittels Stickstoff angetrieben und besitzt keine elektrischen Aggregate. Dem Verdichter nachgeschaltet befindet sich ein Ausgleichsbehälter mit Tropfenabscheider, um ggf. anfallendes Kondensat ausschleusen zu können. Über ein Druckregelventil wird der Druck im Ausgleichsbehälter konstant gehalten und überschüssiges, verdichtetes Synthesegas zurück in die Synthesegasleitung geleitet. Für den Syntheseteststand werden so bis zu 4 Nm³/h Synthesegas zur Verfügung gestellt.

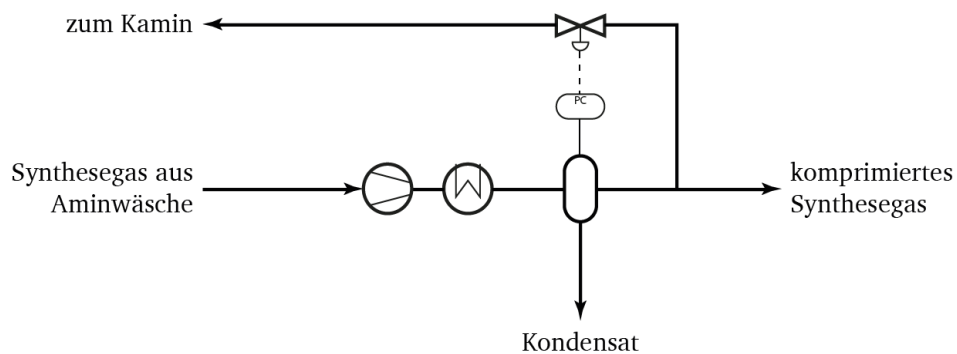


Abbildung 71 Vereinfachtes Fließbild der Synthesegaskompression für den Syntheseteststand

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der flexible Polygenerationsansatz zur parallelen, bedarfsgerechten Produktion von elektrischem Strom und Grundstoffchemikalien ist ein vielversprechender Ansatz, um die fluktuierende Stromerzeugung aus Windkraft und Photovoltaik zu akkommodieren und die CO₂-Emissionen im Energie- und Industriesektor zu senken. Durch bedarfsgerechte Stromproduktion in einem flexiblen GuD-Prozess und Stromverbrauch in einer Wasserstoffelektrolyse können Angebots- und Nachfragespitzen auf dem Strommarkt ausgeglichen werden, die durch die nicht planbare Erzeugung aus erneuerbaren Quellen in Zukunft zunehmen werden. Der untersuchte Ansatz erlaubte es, entstehendes CO₂ als reinen Stoffstrom zur Speicherung oder anderen Verwendungen zur Verfügung zu stellen. Schließlich können neben dem fossilen Einsatzstoff Kohle auch anthropogene und biogene Reststoffe als Ausgangsmaterial für die Prozesskette verwendet werden. So kann bei stofflicher Nutzung des Synthesegases Kohlenstoff in neuen Produkten gebunden werden. Damit wird der Polygenerationsansatz einen wichtigen Baustein für die Überführung unserer heutigen Kohlenstoffwirtschaft von einer Linearwirtschaft in eine Kreislaufwirtschaft darstellen. Für die wesentlichen Verfahrensschritte können zudem etablierte und erprobte Technologien eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurde für den flexiblen Polygenerationsansatz ein Prozessmodell erstellt und mit Versuchsdaten sowie Literaturwerten validiert. Dieses validierte Modell wurde für eine technoökonomische Bewertung verwendet, um das Potential der Technologie, die zu erwartenden Betriebspunkte und Lasttransienten und offenen Forschungsfragen zu identifizieren.

Im Rahmen der Dissertation wurden zwei Pilotversuchskampagnen an einem Pilotvergaser mit einer thermischen Leistung von 500 kW über einen Zeitraum von 200 h durchgeführt. In den Pilotversuchen kam sowohl eine kommerziell verfügbare Wirbelschichtbraunkohle mit geringem Schwefel- und Aschegehalt zum Einsatz als auch eine in einer Feinkorn-WTA vorbehandelte Kesselkohle mit geringerer Partikelgröße sowie größerem Asche- und Schwefelgehalt. In beiden Versuchskampagnen wurden gut ausgebildete Temperaturprofile über die Bett- und Nachvergasungszone erreicht und stabile Vergasungspunkte eingestellt. Die Randbedingungen für die Auslegung der konzipierten Gasreinigung im Pilotmaßstab sowie das Prozessmodell konnten mit den Versuchen validiert werden. Die Versuche haben zudem gezeigt, dass grundsätzlich hohe Kohlenstoffkonversionen und hohe Kaltgaswirkungsgrade bei der HTW-Vergasung zu erreichen sind. Im Pilotmaßstab wurden hier Werte von bis zu 95 % für die Kohlenstoffkonversion und 65 % für den Kaltgaswirkungsgrad ermittelt, wobei Großanlagen prinzipbedingt noch bessere Werte erreichen können. Die Ergebnisse wurden zur Validierung des Prozessmodells für den HTW-Vergaser verwendet. Dabei konnte eine gute

Übereinstimmung zwischen experimentellen Ergebnissen und Simulation erreicht werden, wenn Kohlenstoffumsatz und Methananteil des produzierten Rohgases als Eingangsdaten im Modell vorgegeben wurden. In weiteren Arbeiten sollte das Prozessmodell durch Implementierung von kinetischen Modellen für die ablaufenden Reaktionen erweitert werden, so dass Kohlenstoffumsatz und Methananteil im Modell berechnet werden können.

Die technoökonomische Bewertung auf Grundlage des in dieser Arbeit entwickelten Prozessmodells ergab, dass ein Polygenerationskonzept, basierend auf der HTW-Wirbelschichtvergasung, Strom mit einem im Vergleich zu konventionellen Kohlekraftwerken hohen Wirkungsgrad von ca. 48 % ohne bzw. ca. 37 % mit CO₂-Abscheidung bereitstellen kann. Die ökonomische Analyse zeigte, dass im derzeitigen Marktumfeld das untersuchte Konzept nicht konkurrenzfähig ist. Der ermittelte Stromgestehungspreis liegt in einer Größenordnung von 150 €/MWh und damit deutlich über dem derzeitigen Marktpreis in Deutschland. Die CO₂-Preise sind mit derzeit ca. 30 €/t auf einem Niveau, welches den Betrieb der untersuchten Polygenerationsanlage ohne CO₂-Abscheidung bevorzugen würde. Erst ab einem CO₂-Preis von ca. 50 €/t ist eine CO₂-Abscheidung für das untersuchte Konzept ökonomisch sinnvoll. Auch die Methanolgestehungskosten liegen mit ca. 540 €/t etwa 70 % oberhalb des mittleren Marktpreises im Jahr 2019. Dennoch wurde in dieser Arbeit dem Polygenerationsansatz Potential auf einem zukünftigen Energiemarkt attestiert, da sich die ökonomische Situation schnell ändern kann. Eine Erhöhung der Zertifikatspreise für CO₂ ist politisch gewollt. Erdgas, Hauptrohstoff für die derzeitige Methanol-Herstellung in Europa, unterliegt ebenfalls starken Preisschwankungen und wird durch ggf. steigende Zertifikatspreise zusätzlich verteuert. Zudem konnten mögliche Zusatzerlöse der Polygenerationsanlage für die Bereitstellung sicherer Kraftwerksleistung auf dem Regelenergiemarkt oder einem zukünftigen Kapazitätsmarkt noch nicht berücksichtigt werden. Bei Einsatz von biogenen und anthropogenen Reststoffen anstelle von Kohle, um in die Kohlenstoffkreislaufwirtschaft einzusteigen, werden zudem Entsorgungserlöse für die Abfallstoffe erwartet.

Neben der Frage der Investitionsentscheidung wurde untersucht, in welchen Betriebsmodi das Anlagenkonzept betrieben werden würde. Hierzu wurden historische Preisdaten der letzten fünf Jahre ausgewertet. Die Auswertung ergab, dass die Anlage die meiste Zeit zur Produktion von Methanol verwendet werden und, bei kurzfristigen Nachfragespitzen für Strom, zur parallelen Produktion von Strom und Methanol übergehen würde. Falls sich die politisch gewollte Entwicklung der CO₂-Preise fortsetzt, würde die Anlage weiterhin vorrangig zur Methanolproduktion verwendet werden und, bei Nachfragespitzen, Strom mit maximal möglicher CO₂-Abscheidung erzeugen. Falls zudem die Volatilität des Strompreises im Tagesverlauf ansteigt, wäre der regelmäßige Einsatz einer optional vorhandenen Elektrolyse zu

erwarten. Das Polygenerationskonzept würde entsprechend vornehmlich der stofflichen Nutzung von Einsatzstoffen bzw. Energieträgern dienen und lediglich im Ausnahmefall, bei hohem Strombedarf bzw. hohem Strompreis, zur Stromerzeugung genutzt werden. Im Hinblick auf eine Kohlenstoffkreislaufwirtschaft sowie die Verwendung von Reststoffen anstelle von Kohle konnte somit die Eignung des Polygenerationsansatzes belegt werden. Zukünftige Arbeiten sollten die Fragestellung der Strommarktentwicklung sowie die Verwendung von Ersatzbrennstoffen für die technoökonomische Bewertung weiter in den Fokus rücken.

Der Einsatz von Ersatzbrennstoffen anstelle von Braunkohle führt zu technischen Fragestellungen, die vor einem kommerziellen Einsatz in einem repräsentativen Maßstab untersucht werden müssen. Die Brennstoffzusammensetzung kann großen Einfluss auf den Betrieb des Vergasers haben. Für die Gasreinigung spielt insbesondere das $H_2:CO$ -Verhältnis im produzierten Synthesegas, die Brennstoffheterogenität sowie der Anteil an Spurenelementen, die in der Gasreinigung entfernt werden müssen, eine große Rolle. Ein verändertes $H_2:CO$ -Verhältnis und Schwankungen in der Zusammensetzung stellen neue Herausforderungen an die Wassergaskonvertierung und die Sauergaswäsche, insbesondere deren Regelungen. Die erzeugten Spurengase müssen zudem berücksichtigt und die notwendigen Änderungen an der Gasreinigung untersucht werden. Um diese Fragen beantworten zu können, wurde eine Pilotanlage zur Gasreinigung als Erweiterung des HTW-Pilotvergasers konzipiert und errichtet. Diese Anlage besteht aus einem atmosphärisch betriebenen Niederdruckteil mit Heißgasfilter und Rohgaswäsche, einem Hochdruckteil mit Wassergaskonvertierung, Hydrolyse, BTX-Wäsche sowie einer aminbasierten Sauergaswäsche. Vorrangiges Ziel der Pilotversuchsanlage ist die Sammlung von Betriebserfahrung in allen Prozessschritten mit verschiedenen Einsatzstoffen. Für die einzelnen Verfahrensschritte ergeben sich im Polygenerationskonzept weitere Fragestellungen. So soll im Heißgasfilter die Leistungsfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit verschiedener Filtermaterialien untersucht werden. Im Rohgaswäscher spielt insbesondere die Stabilisierung des pH-Wertes mit geeigneten Zuschlagsstoffen eine Rolle. Die katalytischen Konvertierungsstufen, Wassergaskonvertierung sowie Hydrolyse, lassen den Test von unterschiedlichen Katalysatoren zu. Die ausgewählte BTX-Wäsche wurde in dieser Form noch nicht realisiert und dient daher vorrangig der Überprüfung der Ergebnisse aus dem Labormaßstab. Die Sauergaswäsche wird insbesondere in Bezug auf die Lastwechselfähigkeit untersucht. Die Pilotanlage dient nicht zuletzt auch als Versuchsplattform für weitere Teststände. Hinter jedem Verfahrensschritt ist die Auskopplung von Teilströmen des Gases möglich, um dieses in anderen Verfahren weiter zu untersuchen. So kann beispielsweise das gereinigte Synthesegas anstelle von synthetisch gemischtem Synthesegas in Synthese-

testständen verwendet werden. Ungereinigte oder unkonditionierte Teilströme des Synthesegases können in Gasreinigungstestständen zur Untersuchung neuer Verfahren eingesetzt werden.

Die in dieser Arbeit beschriebene und konzipierte Pilotanlage wird derzeit errichtet. Die Inbetriebnahme als Erweiterung des bestehenden 500 kW_{th} HTW-Pilotvergasers an der Technischen Universität Darmstadt ist für Januar 2021 geplant und soll hier zunächst mit rheinischer Braunkohle betrieben werden. Bereits jetzt ist der Einsatz der Pilotanlage in drei Folgeprojekten vorgesehen. Im vom Research Fund for Coal and Steel der Europäischen Union (RFCs) finanzierten Verbundprojekt *Lig2Liq* wird die stoffliche Nutzung von Synthesegas aus der Co-Vergasung von Kohle und Ersatzbrennstoffen in verschiedenen Verhältnissen untersucht. Für dieses Projekt ist der Einsatz eines Teststandes einer innovativen Gasreinigung für einen Teilstrom des Synthesegases nach der Sauergaswäsche sowie für die Behandlung des Sauergases vorgesehen. Im Horizon-2020 Projekt *CLARA* wird anstelle des HTW-Pilotvergasers eine Chemical Looping-Zweibettwirbelschichtvergasung eingesetzt. Das entstehende Synthesegas soll auch hier stofflich zur Synthese von Methanol und Fischer-Tropsch-Produkten verwendet werden. Das vom BMWi finanzierte Projekt *VERENA* beschäftigt sich schließlich mit dem Polygenerationsansatz unter Verwendung biogener und anthropogener Reststoffe. An der Technischen Universität Darmstadt sind in diesem Projekt Versuche im Pilotmaßstab unter Verwendung von sowohl der HTW- als auch der Zweibettwirbelschichtvergasung vorgesehen.

Literaturverzeichnis

1. Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., et al., *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change*, in *Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2014, Cambridge University Press.
2. Smil, V., *Energy Transitions: Global and National Perspectives*. 2. 2. 2017: Praeger.
3. *BP Statistical Review of World Energy 2019 – 68th edition*. 2020, BP: London, UK.
4. Andurleit, H., Franke, D., et al., *BGR Energiestudie 2018 – Daten und Entwicklungen der deutschen und globalen Energieversorgung*. 2019, BGR: Hannover.
5. Fuhr, L., Buschmann, R. und Freund, J., *Plastikatlas 2019*, in *Daten und Fakten über eine Welt voller Kunststoff*. 2019, Heinrich-Böll-Stiftung, Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland.
6. Messner, D., Schellnhuber, J., et al., *The Budget Approach: A Framework for a Global Transformation towards a Low Carbon Economy*. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2010. **2**(031003): p. 9-33.
7. Rogelj, J., Forster, P.M., et al., *Estimating and tracking the remaining carbon budget for stringent climate targets*. *Nature*, 2019. **571**(7765): p. 335-342.
8. Rogelj, J., Shindell, D., et al., *Mitigation pathways compatible with 1.5°C in the context of sustainable development*, in *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. 2018, IPCC.
9. Lee, R.P., Keller, F. und Meyer, B., *A concept to support the transformation from a linear to circular carbon economy: net zero emissions, resource efficiency and conservation through a coupling of the energy, chemical and waste management sectors*. *Clean Energy*, 2017. **1**(1): p. 102-113.
10. Spliethoff, H., *Coal-Fuelled Combined Cycle Power Plants*, in *Power Generation from Solid Fuels*, H. Spliethoff. 2010, Springer: Berlin. p. 469-628.
11. Higman, C. und Van der Burgt, M., *Gasification*. Second Edition Second Edition. 2008: Gulf Professional Publishing. 435.
12. Kunze, C., *Simulation und Bewertung zukünftiger IGCC-Kraftwerkskonzepte mit CO₂-Abtrennung*, Dissertation am *Lehrstuhl für Energiesysteme*. 2012, Technische Universität München.
13. Karg, J., Haupt, G. und Zimmermann, G. *Optimized IGCC cycles for future applications*. in *Gasification Technologies Conference*. 8.-11. November 2000. San Francisco, USA.
14. Adlhoch, W., Sato, H., et al. *High-temperature Winkler gasification of municipal solid waste*. in *Gasification Technologies Conference*. 8.-11. November 2000. San Francisco, USA.
15. Ståhl, K., Waldheim, L., et al. *Biomass IGCC at Värnamo, Sweden - Past and Future*. in *GCEP Energy Workshop*. 27. April 2004. Stanford, USA.

16. Buttler, A., *Technoökonomische Bewertung von Polygenerationskraftwerken und Power-to-X-Speichern in einem nachhaltigen Energiesystem*, Dissertation am Lehrstuhl für Energiesysteme. 2018, Technische Universität München.
17. Pao-Yu, O., Brauers, H., et al., *Die Beendigung der energetischen Nutzung von Kohle in Deutschland: ein Überblick über Zusammenhänge, Herausforderungen und Lösungsoptionen*. 2019, DIW Berlin; Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie: Berlin.
18. Vermeiren, W. und Gilson, J.-P., *Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry*. Topics in Catalysis, 2009. **52**(9): p. 1131-1161.
19. Liu, G., Larson, E.D., et al., *Making Fischer-Tropsch fuels and electricity from coal and biomass: performance and cost analysis*. Energy & Fuels, 2010. **25**(1): p. 415-437.
20. Krzack, S., *Vergasung*, in *Die Veredlung und Umwandlung von Kohle*, J. Schmalfeld. 2008, DGMK: Hamburg. p. 299-306.
21. Herdel, P., *Experimentelle Untersuchungen in einer Versuchsanlage für die Vergasung kohlestoffhaltiger Energieträger*, Dissertation am Institut für Energiesysteme und Energietechnik. 2020, Technische Universität Darmstadt.
22. National Energy Technology Laboratory. US Department of Energy. *Entrained Flow Gasifiers*. 2020 [aufgerufen 12.10.2020]; Verfügbar unter: <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/entrainedflow>.
23. Kunii, D. und Levenspiel, O., *Fluidization and Mapping of Regimes*, in *Fluidization Engineering*, D. Kunii and O. Levenspiel. 1991, Elsevier: Boston. p. 61-94.
24. Kunii, D. und Levenspiel, O., *Industrial Applications of Fluidized Beds*, in *Fluidization Engineering*, D. Kunii and O. Levenspiel. 1991, Elsevier: Boston. p. 15-59.
25. Geldart, D., *Types of gas fluidization*. Powder technology, 1973. **7**(5): p. 285-292.
26. Stelzner, B., Hunger, F., et al., *Development of an inverse diffusion partial oxidation flame and model burner contributing to the development of 3rd generation coal gasifiers*. Fuel processing technology, 2013. **110**: p. 33-45.
27. Hofbauer, H., Rauch, R., et al. *Biomass CHP plant Guessing – a success story*. in *Expert meeting on pyrolysis and gasification of biomass and waste*. 30. September - 1. Oktober 2002. Straßburg, Frankreich.
28. Lavoie, J.-M., Marie-Rose, S. und Lynch, D., *Non-homogeneous residual feedstocks to biofuels and chemicals via the methanol route*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2013. **3**(1): p. 39-44.
29. Simbeck, D., Korens, N., et al., *Coal gasification guidebook: Status, applications, and technologies. Final report*. 1993, Electric Power Research Institute: Palo Alto, USA.
30. Toporov, D. und Abraham, R., *Gasification of low-rank coal in the High-Temperature Winkler (HTW) process*. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2015. **115**(7): p. 589-597.

31. Renzenbrink, W., Wischnewski, R., et al. *High temperature Winkler (HTW) coal gasification*. in *Gasification and Syngas Technologies Council*. 4.-7. Oktober 1998. San Francisco, USA.
32. Herdel, P., Krause, D., et al., *Experimental investigations in a demonstration plant for fluidized bed gasification of multiple feedstock's in 0.5 MW_{th} scale*. *Fuel*, 2017. **205**: p. 286-296.
33. Knulle, H. und Pieschke, H., *Oval header heat exchanger*. Patent US4168744A 1979.
34. Toporov, D. *Production of Biofuels using thyssenkrupp Gasification Technologies*. in *Gasification India*. 12. Februar 2016. Dehli, India.
35. Buschsieweke, F., *Dampfwirbelschichttrocknung von Braunkohle*, Dissertation am *Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen*. 2006, Universität Stuttgart.
36. Döring, S., *Pelletproduktion*, in *Pellets als Energieträger: Technologie und Anwendung*. 2010, Springer. p. 82-156.
37. Lueger, O., *Lexikon der gesamten Technik und ihrer Hilfswissenschaften*. 1904: Deutsche Verlags-Anstalt.
38. *Veredlungstechnik*, in *Geschäftsfeld Veredlung RV-T*. 2011, RWE Power.
39. Klutz, H.-J., Moser, C. und Block, D., *Development status of WTA fluidized-bed drying for lignite at RWE Power AG*, in *Kraftwerkstechnik – Sichere und nachhaltige Energieversorgung*. 2010, Thomé-Kozmiensky Verlag.
40. Willmann, J. und Pinkert, B. *Einsatz der druckaufgeladenen Dampfwirbelschichttrocknung (DDWT) bei Neubauvorhaben und der Modernisierung vorhandener Kraftwerksblöcke*. in *Kraftwerkstechnisches Kolloquium*. 23.-24. Oktober 2012. Dresden.
41. Woolcock, P.J. und Brown, R.C., *A Review of Cleaning Technologies for Biomass-derived Syngas*. *Biomass and Bioenergy*, 2013. **52**: p. 54-84.
42. Kurkela, E. *Thermal Gasification for Power and Fuels*. in *VTT Gasification Workshop*. September 2010. Espoo, Finnland.
43. Kolb, T., Eberhard, M., et al. *BtL - the Bioliq Process at KIT*. in *New Technologies and Alternative Feedstocks in Petrochemistry and Refining DGMK Conference*. 9.-11. September 2013. Dresden.
44. Zwart, R., Van der Drift, A., et al., *Oil-based gas washing – Flexible tar removal for high-efficient production of clean heat and power as well as sustainable fuels and chemicals*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009. **28**(3): p. 324-335.
45. Thielert, H., Wozny, G. und Richter, D., *Verfahren zur Entfernung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Kokereigas durch Absorption*. Patent EP 2162511 B1 2010.
46. Müller, M.T., Thielert, H., et al. *Experimental Investigations on Biodiesel as an Alternative Absorbent for the Recovery of Aromatic Hydrocarbons under Industrial Conditions*. in *Distillation & Absorption*. 12.-15. September 2010. Eindhoven, Niederlande.

47. Smith, B.R., Loganathan, M. und Shantha, M.S., *A review of the water gas shift reaction kinetics*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2010. **8**(1).
48. Bosch, C. und Wild, W., *Process of producing hydrogen*. Patent US1157669A 1914.
49. Ratnasamy, C. und Wagner, J.P., *Water gas shift catalysis*. Catalysis Reviews, 2009. **51**(3): p. 325-440.
50. LeValley, T.L., Richard, A.R. und Fan, M., *The Progress in Water Gas Shift and Steam Reforming Hydrogen Production Technologies – A Review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(30): p. 16983-17000.
51. De la Osa, A., De Lucas, A., et al., *Performance of a sulfur-resistant commercial WGS catalyst employing industrial coal-derived syngas feed*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(1): p. 44-51.
52. Carbo, M., Boon, J., et al., *Steam Demand Reduction of Water-Gas Shift Reaction in IGCC Power Plants with Pre-Combustion CO₂ Capture*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009. **3**(6): p. 712-719.
53. Martelli, E., Kreutz, T., et al., *Shell Coal IGCCS with Carbon Capture: Conventional Gas Quench vs. Innovative Configurations*. Applied energy, 2011. **88**(11): p. 3978-3989.
54. Todd, D., Sorensen, J., et al., *Design Options for Enhancing IGCC Flexible Operations Performance and Economics*. 2014, Electric Power Research Institute: Palo Alto, USA.
55. Meerman, J., Ramírez, A., et al., *Performance of simulated flexible integrated gasification polygeneration facilities. Part A: A technical-energetic assessment*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(6): p. 2563-2587.
56. Kohl, A. und Nielsen, R., *Physical solvents for acid gas removal*, in *Gas purification*. 1997, Gulf Professional Publishing: Houston. p. 1188-1234.
57. Ohle, A., *CO₂-Abtrennung aus Gasströmen durch Absorption in Poly(methyldiglykol)amin*, Dissertation am Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik. 2009, Technischen Universität Dresden.
58. Mumford, K.A., Wu, Y., et al., *Review of Solvent Based Carbon-Dioxide Capture Technologies*. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2015. **9**(2): p. 125-141.
59. Burr, B. und Lyddon, L. *A Comparison of Physical Solvents for Acid Gas Removal*. in *87th Annual Gas Processors Association Convention*. 2.-5. März 2008. Grapevine, USA.
60. Cormos, C.-C., *Integrated Assessment of IGCC Power Generation Technology with Carbon Capture and Storage (CCS)*. Energy, 2012. **42**(1): p. 434-445.
61. Clark, M. *UOP Selexol™ Technology Applications for CO₂ Capture*. in *Annual Wyoming CO₂ Conference*. 23. und 24. Juni 2009. Wyoming, USA: UOP.
62. Khakharia, P., Brachert, L., et al., *Understanding Aerosol Based Emissions in a Post Combustion CO₂ Capture Process: Parameter Testing and Mechanisms*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015. **34**: p. 63-74.
63. *Gas sweetening processes*, in *Oil and Gas Processing Plant Design and Operation Training Course*. 2002, Total. p. 11-12.

64. Cantrell, J., McIntyre, G., et al. *Operational Considerations of Side Reactions in Gas Sweetening Systems*. in *Laurance Reid Gas Conditioning Conference*. 26. Februar - 1. März 2017. Norman, USA.
65. Ying, J., Raets, S. und Eimer, D., *The Activator Mechanism of Piperazine in Aqueous Methyl-diethanolamine Solutions*. Energy Procedia, 2017. **114**: p. 2078-2087.
66. Polasek, J. und Bullin, J., *Selecting Amines for Sweetening Units*. Energy Progress, 1984. **4**(3): p. 146-149.
67. Heinze, C., Higman, C., et al., *Investigation of New Control Strategies for Acid Gas Absorber Columns to Improve the Response Rates using Dynamic Process Simulation*. Fuel, 2017. **203**: p. 964-972.
68. Weiland, R.H. und Hatcher, N.A. *Stable Operating Limits in Amine Treating Units*. in *GPA Europe Annual Conference*. 21.-23. September 2011. Prag, Tschechien.
69. US Department of Energy. *China Gasification Database*. 2014 [aufgerufen 20. August 2020]; Verfügbar unter: <https://netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasification-plant-databases/china-gasification-database>.
70. Keim, W., *Chemistry: Potential and Developments*. Pure and Applied Chemistry, 1986. **58**(6): p. 825-832.
71. Döhler, H., Pradt, D., et al. *Rohstoffverfügbarkeit für Mineraldünger – Perspektiven unter hohen Energiekosten und begrenzten Ressourcen*. in *Tagung des Verbandes der Landwirtschaftskammern e.V. (VLK) und des Bundesarbeitskreises Düngung (BAD)*. 24.-25. April 2007. Würzburg.
72. Kopyscinski, J., Schildhauer, T.J. und Biollaz, S.M., *Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Dry Biomass – A Technology Review from 1950 to 2009*. Fuel, 2010. **89**(8): p. 1763-1783.
73. Götz, M., Lefebvre, J., et al., *Renewable Power-to-Gas: A Technological and Economic Review*. Renewable energy, 2016. **85**: p. 1371-1390.
74. China Daily. *China Proceeds Development of Coal-to-Oil Conversion*. 2018 [aufgerufen 30.09.2019]; Verfügbar unter: www.chinadaily.com.cn/a/201806/14/WS5b224a41a31001b82572235c.html.
75. Van Der Laan, G.P. und Beenackers, A.A.C.M., *Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review*. Catalysis Reviews, 1999. **41**(3-4): p. 255-318.
76. Zannis, T.C. und Hountalas, D.T., *DI Diesel Engine Performance and Emissions from the Oxygen Enrichment of Fuels with Various Aromatic Content*. Energy & Fuels, 2004. **18**(3): p. 659-666.
77. Olah, G.A., *Towards Oil Independence Through Renewable Methanol Chemistry*. Angewandte Chemie (International Edition), 2013. **52**(1): p. 104-107.
78. Riaz, A., Zahedi, G. und Klemeš, J.J., *A Review of Cleaner Production Methods for the Manufacture of Methanol*. Journal of Cleaner Production, 2013. **57**: p. 19-37.

79. Vanden Bussche, K.M. und Froment, G.F., *A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst*. Journal of Catalysis, 1996. **161**(1): p. 1-10.
80. Haid, J. und Koss, U., *Lurgi's Mega-Methanol Technology Opens the Door for a New Era in Down-Stream Applications*. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001. **136**: p. 399-404.
81. Gootz, M., Pardemann, R. und Meyer, B. *Flexible operation and control of methanol production from fluctuating syngas feed*. in *7th International Freiberg/Inner Mongolia conference; Huhhot, Inner Mongolia, China*. 2015.
82. Brdar, R.D. und Jones, R.M., *GE IGCC Technology and Experience with Advanced Gas Turbines*. 2000, GE Power Systems: Schenectady, USA.
83. Gadde, S., Wu, J., et al. *Syngas Capable Combustion Systems Development for Advanced Gas Turbines*. in *ASME Turbo Expo*. 8.-11. Mai 2006. Barcelona, Spanien.
84. Wolfersdorf, C. und Meyer, B., *The current status and future prospects for IGCC systems*, in *Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies*, T. Wang and G. Stiegel. 2017, Elsevier: Amsterdam. p. 847-889.
85. Barnes, I., *Recent Operating Experience and Improvement of Commercial IGCC*. 2013, IEA Clean Coal Centre.
86. Chiesa, P., Lozza, G. und Mazzocchi, L., *Using Hydrogen as Gas Turbine Fuel*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2005. **127**(1): p. 73-80.
87. Gutierrez, J.P., Sullivan, T.B. und Feller, G.J. *Turning NGCC into IGCC: Cycle Retrofitting Issues*. in *ASME 2006 Power Conference*. 2.-4. Mai 2006. Atlanta, USA: American Society of Mechanical Engineers.
88. Strauß, K., *Nutzung fossiler Brennstoffe in Gas- und Dampfturbinenkraftwerken*, in *Kraftwerkstechnik*, K. Strauß. 2016, Springer: Heidelberg. p. 333-360.
89. van der Burgt, M. *The Crucial Importance of Improved Gas Turbines in IGCC Power Stations*. in *International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies*. 12.-16. Juni 2006. Köln.
90. Alobaid, F., Mertens, N., et al., *Progress in Dynamic Simulation of Thermal Power Plants*. Progress in energy and combustion science, 2017. **59**: p. 79-162.
91. Smith, A. und Klosek, J., *A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes*. Fuel processing technology, 2001. **70**(2): p. 115-134.
92. *FlexASU®*. 2020 [aufgerufen 30.10.2020]; Verfügbar unter: <https://www.linde-engineering.com/de/innovations/flex-asu/index.html>.
93. Kurzweil, P. und Dietlmeier, O.K., *Elektrolyse von Wasser*, in *Elektrochemische Speicher*, P. Kurzweil and O.K. Dietlmeier. 2015, Springer: Wiesbaden. p. 373-482.
94. Buttler, A., Kunze, C. und Spliethoff, H., *IGCC-EPI: Decentralized concept of a highly load-flexible IGCC power plant for excess power integration*. Applied energy, 2013. **104**: p. 869-879.

95. Meerman, J., Ramírez, A., et al., *Performance of simulated flexible integrated gasification polygeneration facilities, Part B: Economic evaluation*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(8): p. 6083-6102.
96. Wolfersdorf, C., Boblenz, K., et al., *Syngas-based annex concepts for chemical energy storage and improving flexibility of pulverized coal combustion power plants*. Applied energy, 2015. **156**: p. 618-627.
97. Boerrigter, H., Van der Drift, A., et al., *Integrated biomass gasification and gas cleaning facility; ECN pilot-plant for biomass research*, in *The 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*. 2004: Rom, Italien.
98. Viguié, J.-C., Ullrich, N., et al., *BioTfuel project: targeting the development of second-generation biodiesel and biojet fuels*. Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles, 2013. **68**(5): p. 935-946.
99. Heinze, C., May, J., et al., *Techno-economic Assessment of Polygeneration Based on Fluidized Bed Gasification*. Fuel, 2019. **250**: p. 285-291.
100. Anantharaman, R., Bolland, O., et al., *European Best Practice Guidelines for Assessment of CO₂ Capture Technologies*. 2011, SINTEF: Trondheim, Norwegen.
101. Gatti, M., Marechal, F., et al., *Thermodynamic Analysis, Energy Integration and Flowsheet Improvement of a Methanol Absorption Acid Gas Removal Process*. Chemical Engineering Transactions, 2013. **35**: p. 211-216.
102. Sabia, G., Heinze, C., et al., *ASPEN Dynamics Simulation for Combined Cycle Power Plant – Validation with Hot Start-up Measurement*. Energy, 2019. **187**: p. 115897.
103. Tranier, J.-P., Dubettier, R., et al., *Air Separation, Flue Gas Compression and Purification Units for Oxy-Coal Combustion Systems*. Energy Procedia, 2011. **4**: p. 966-971.
104. Kunze, C. und Spliethoff, H., *Assessment of Oxy-Fuel, Pre-and Post-Combustion-based Carbon Capture for Future IGCC Plants*. Applied Energy, 2012. **94**: p. 109-116.
105. Mondol, J.D., McIlveen-Wright, D., et al., *Techno-economic Evaluation of Advanced IGCC Lignite Coal Fuelled Power Plants with CO₂ Capture*. Fuel, 2009. **88**(12): p. 2495-2506.
106. Konstantin, P., *Finanzielle und ökonomische Analyse von Investitionen*, in *Praxisbuch Energiewirtschaft*, P. Konstantin. 2017, Springer: Berlin.
107. *Chemiewirtschaft in Zahlen 2019*. 2019, Verband der Chemischen Industrie: Frankfurt am Main.
108. Morstein, O.v., Kuske, E., et al., *Verbessertes IGCC-Kraftwerk ohne und mit CO₂-Abtrennung*, in *Baubarkeitsuntersuchungen für ein IGCC-Referenzkraftwerk ab 2015 für Braun- und Steinkohle mit CO₂-Rückhaltung*. 2009, COORIVA - COORETEC-Projekt.
109. Pardemann, R., Boblenz, K., et al., *Untersuchung zur energetischen und wirtschaftlichen optimierten Kohleverstromung durch Polygeneration*. 2011, Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen.

110. Agraniotis, M., Koumanakos, A., et al., *Investigation of technical and economic aspects of pre-dried lignite utilisation in a modern lignite power plant towards zero CO₂ emissions*. Energy, 2012. **45**(1): p. 134-141.
111. *Capital Cost Estimates for Utility Scale Electricity Generating Plants; US Department of Energy*. 2016, US Energy Information Administration: Washington, USA.
112. Liese, T., *Auslegung einer Methanol Syntheseanlage im großtechnischen Maßstab*. 2019, RWE Power.
113. Wenske, M. *Wasserstoff-Herstellung per Elektrolyse*. in *Symposium - Nutzung Regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik*. 6.-8. November 2008. Stralsund.
114. Saba, S.M., Müller, M., et al., *The investment costs of electrolysis – A comparison of cost studies from the past 30 years*. International journal of hydrogen energy, 2018. **43**(3): p. 1209-1223.
115. Bundesnetzagentur | SMARD.de. *Marktdaten - Großhandelspreise*. 2020 [aufgerufen 03.08.2020]; Verfügbar unter: www.smard.de/home/downloadcenter/download_marktdaten/.
116. International Carbon Action Partnership (ICAP). *ICAP Allowance Price Explorer*. 2020 [aufgerufen 03.08.2020]; Verfügbar unter: icapcarbonaction.com/en/ets-prices.
117. Haucap, J., *Braucht Deutschland einen Kapazitätsmarkt für eine sichere Stromversorgung?*, in *Ordnungspolitische Perspektiven*. 2013, Düsseldorf Institute for Competition Economics (DICE): Düsseldorf.
118. Fraunhofer ISE. *Stromproduktion und Börsenstrompreise in Deutschland im Juli 2020*. 2020 [aufgerufen 10.08.2020]; Verfügbar unter: energy-charts.info/charts/price_spot_market/chart.htm.
119. Deutsche Bundesbank. *Euro-Referenzkurs der EZB / 1 EUR = ... USD / Vereinigte Staaten*. 2020 [aufgerufen 31.07.2020]; Verfügbar unter: www.bundesbank.de/dynamic/action/de/statistiken/zeitreihen-datenbanken/.
120. Methanex Corporation. *Methanex Monthly Average Regional Posted Contract Price History*. 2020 [aufgerufen 04.08.2020]; Verfügbar unter: www.methanex.com/our-business/pricing.
121. Stiglitz, J.E., Stern, N., et al., *Report of the high-level commission on carbon prices*. 2017, Carbon Pricing Leadership Coalition.
122. Rintamäki, T., Siddiqui, A.S. und Salo, A., *Does renewable energy generation decrease the volatility of electricity prices? An analysis of Denmark and Germany*. Energy Economics, 2017. **62**: p. 270-282.
123. Krause, D., Herdel, P., et al., *HTWTM-gasification of high volatile bituminous coal in a 500 kW_{th} pilot plant*. Fuel, 2019. **250**: p. 306-314.
124. Kotyczka-Morańska, M., Tomaszewicz, G., et al., *Analysis of selected feedstock*, in *Deliverable D1.1*. 2019, RFCS-Projekt Lig2Liq.
125. Leppälähti, J. und Koljonen, T., *Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature review*. Fuel Processing Technology, 1995. **43**(1): p. 1-45.

126. McKenzie, L.J., Tian, F.-J. und Li, C.-Z., *NH₃ formation and destruction during the gasification of coal in oxygen and steam*. Environmental science & technology, 2007. **41**(15): p. 5505-5509.
127. McKenzie, L.J., Tian, F.-J., et al., *NH₃ and HCN formation during the gasification of three rank-ordered coals in steam and oxygen*. Fuel, 2008. **87**(7): p. 1102-1107.
128. Mojtahedi, W., Ylitalo, M., et al., *Catalytic decomposition of ammonia in fuel gas produced in pilot-scale pressurized fluidized-bed gasifier*. Fuel processing technology, 1995. **45**(3): p. 221-236.
129. Tsubouchi, N., Saito, T., et al., *Chlorine release during fixed-bed gasification of coal chars with carbon dioxide*. Energy & fuels, 2013. **27**(9): p. 5076-5082.
130. Cramer, H. und Frey, R., *Entstaubung, Entstickung und Trockensorption in einem*. Umweltmagazin, 2001. **1**(2): p. 48-49.
131. Gottschling, R., *Hochtemperatur-Entstaubung mit Heissgasfiltern: Abscheidesysteme und Einsatzbereiche*. CIT plus, 2005(10): p. 58-59.
132. Eckle, S., *Sour-Shift Katalysator und Hydrolyse-Katalysator*, E-Mail, C. Heinze, 2017.
133. *Vermeidung oder Einschränkung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre*, in TRBS 2152 Teil 2 / TRGS 722. 2012, Ausschuss für Betriebssicherheit u. Ausschuss für Gefahrstoffe.
134. Hirsch, W. und Brandes, E., *Sicherheitstechnische Kenngrößen bei nichtatmosphärischen Bedingungen – Gase und Dämpfe*. Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 2014.
135. *Ammonia plant performance – World class catalysts, absorbents and services for ammonia production*. 2018, JohnsonMatthey.
136. Thielert, H. und Richter, D., *Verfahren zur Entfernung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Kokereigas mit Biodiesel als Waschflüssigkeit und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens*. Patent WO 2014/023526 A1 2014.
137. *Structured packings for distillation, absorption and reactive distillation*. 2010, Sulzer.
138. Kogut, I., Frese, D., et al., *Maßgeschneiderte Demulgatoren entwickeln*. 2015, KRÜSS.
139. Hannes, J. und Liese, T., *Advanced CtL/CtG technologies for lignite*. Fuel, 2017. **196**: p. 543-549.
140. Liese, T. *Experiences and Results from the RWE Power-to-Gas-Projekt at Niederaußem site*. in AGCS. 7. November 2013. München.